

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07D 235/10, 491/056, 405/12 A01N 43/52, 43/90 // (C07D 491/056, 317:00, 235:00) (C07D 491/056, 319:00, 235:00)	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/11350 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Mai 1994 (26.05.94)
--	----	--

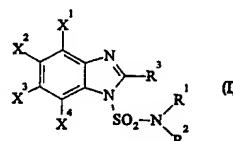
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02947 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Oktober 1993 (25.10.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 37 597.5 6. November 1992 (06.11.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : LUNKENHEIMER, Winfried [DE/DE]; Funckstrasse 49, D-42115 Wuppertal (DE). BAASNER, Bernd [DE/DE]; Wagnerstrasse 83, D-51467 Bergisch Gladbach (DE). LIEB, Folker [DE/DE]; Alfred-Kubin-Strasse 1, D-51375 Leverkusen (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, D-42799 Leichlingen (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Krischerstrasse 81, D-40789 Monheim (DE). STENDEL, Wilhelm [DE/DE]; In den Birken 55, D-42113 Wuppertal (DE). GÖRGENS, Ulrich [DE/DE]; Festerstrasse 37, D-40882 Ratingen (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CZ, HU, JP, KR, KZ, NZ, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
--	--

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: 2-FLUOROALKYL-SUBSTITUTED BENZIMIDAZOLES, THEIR PREPARATION AND THEIR USE AS PESTICIDES

(54) Bezeichnung: 2-FLUORALKYL-SUBSTITUIERTE BENZIMIDAZOLE, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL



(57) Abstract

New substituted benzimidazoles have the formula (I), in which R¹ stands for hydrogen, alkyl, alkylhalide, possibly substituted cycloalkyl or aryl; R² stands for hydrogen, alkyl, alkylhalide, possibly substituted cycloalkyl or aryl; R³ stands for fluoroalkyl; X¹, X², X³ and X⁴ represent independently from each other hydrogen, halogen, cyano, nitro, possibly substituted alkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl or cycloalkyl, condensed possibly substituted dioxyalkylene, hydroxycarbonyl, alkylcarbonyl, alkoxy carbonyl, cycloalkyloxycarbonyl, possibly substituted amino or aminocarbonyl, possibly substituted aryl, aryloxy, arylthio, arylsulfinyl, arylsulfonyl, arylsulfonyloxy, arylcarbonyl, aryloxycarbonyl, arylazo or arylthiomethylsulfonyl. At least one of the substituents X¹, X², X³ and X⁴ is however different from hydrogen. The compounds 1-(N, N-diethylaminosulfonyl)-2-trifluoromethyl-4-nitro-6-trifluoromethyl-benzimidazole, 1-(N,N-diethylaminosulfonyl)-2-trifluoromethyl-4-nitro-6-trifluoromethyl-benzimidazole and 1-[N,N-bis-(n-propyl)-aminosulfonyl]-2-trifluoromethyl-4-nitro-6-trifluoromethyl-benzimidazole are excepted. Also disclosed are the preparation of these compounds and their use as pesticides.

(57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft neue substituierte Benzimidazole der allgemeinen Formel (I), in welcher R¹ für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, R² für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, R³ für Fluoralkyl steht und X¹, X², X³ und X⁴ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes, ankondensiertes Dioxyalken, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Cycloalkyloxycarbonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Amino oder Aminocarbonyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylazo oder Arylthiomethylsulfonyl stehen, wobei jedoch mindestens einer der Substituenten X¹, X², X³ und X⁴ verschieden von Wasserstoff ist und wobei die Verbindungen 1-(N,N-Dimethylaminosulfonyl)-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol, 1-(N,N-Diethylaminosulfonyl)-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol und 1-[N,N-Bis-(n-propyl)-aminosulfonyl]-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol ausgenommen sind, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänen
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

- 1 -

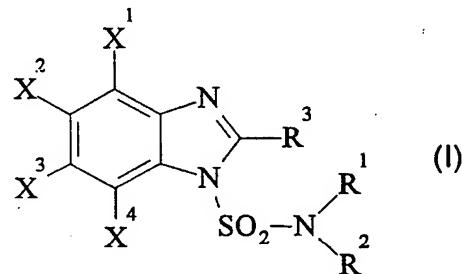
2-FLUORALKYL-SUBSTITUIERTE BENZIMIDAZOLE, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL

Die Erfindung betrifft neue substituierte Benzimidazole, mehrere Verfahren zu ihrer
5 Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Es ist bekannt, daß bestimmte Phosphorsäureester oder Carbamate wie beispielsweise die Verbindung O,S-Dimethyl-thiolo-phosphorsäureamid oder die Verbindung N-Methyl-O-(2-isopropoxyphenyl)-carbamat insektizide Eigenschaften besitzen (vergl. z.B. DE 12 10 835 bzw. DE 11 08 202).

10 Die Wirkungshöhe bzw. Wirkungsdauer dieser vorbekannten Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei bestimmten Insekten oder bei niedrigen Anwendungskonzentrationen nicht in allen Anwendungsgebieten völlig zufriedenstellend.

Es wurden neue substituierte Benzimidazole der allgemeinen Formel (I),



15 in welcher

R¹ für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

R² für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

20 R³ für Fluoralkyl steht und

X¹, X², X³ und X⁴ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, für gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

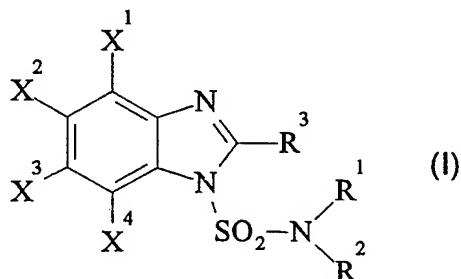
5 Alkoxy, Alkylothio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes, an kondensiertes Dioxyalkylen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Cycloalkyloxy carbonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Amino oder Aminocarbonyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylazo oder Arylthiomethylsulfonyl stehen, wobei jedoch mindestens einer der Substituenten X^1 , X^2 , X^3 und X^4 verschieden von Wasserstoff ist

10 und wobei die Verbindungen 1-(N,N-Dimethylaminosulfonyl)-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol, 1-(N,N-Diethylaminosulfonyl)-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol und 1-[N,N-Bis-(n-propyl)-aminosulfonyl]-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol ausgenommen sind,

gefunden.

15 Die Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls in Abhängigkeit von der Art und Anzahl der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomere bzw. Regioisomere oder deren Isomerengemische in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische werden erfindungsgemäß beansprucht.

20 Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen substituierten Benzimidazole der allgemeinen Formel (I),



in welcher

- 3 -

R¹ für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

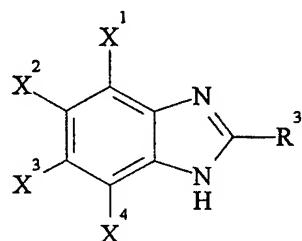
R² für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

5 R³ für Fluoralkyl steht und

X¹, X², X³ und X⁴ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes, ankondensiertes Dioxyalkylen, für 10 Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Cycloalkyloxycarbonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Amino oder Aminocarbonyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylazo oder Arylthiomethylsulfonyl stehen, wobei jedoch mindestens einer der Substituenten X¹, X², X³ 15 und X⁴ verschieden von Wasserstoff ist

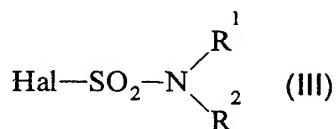
und wobei die Verbindungen 1-(N,N-Dimethylaminosulfonyl)-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol, 1-(N,N-Diethylaminosulfonyl)-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol und 1-[N,N-Bis-(n-propyl)-aminosulfonyl]-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol ausgenommen sind,

20 erhält, wenn man 1H-Benzimidazole der Formel (II),



in welcher

R^3, X^1, X^2, X^3 und X^4 die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Halogensulfonamiden der Formel (III),



5 in welcher

Hal für Halogen steht und

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegen-
10 wart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen substituierten Benzimidazole der allgemei-
nen Formel (I) gute Wirksamkeit gegen Schädlinge besitzen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen substituierten Benzimidazole der
allgemeinen Formel (I) eine erheblich bessere insektizide Wirksamkeit im Vergleich zu
15 den aus dem Stand der Technik bekannten Phosphorsäureestern oder Carbamaten,
wie beispielsweise die Verbindung O,S-Dimethyl-thiolo-phosphorsäureamid oder die
Verbindung N-Methyl-O-(2-isopropoxyphenyl)-carbamat, welche wirkungsmäßig na-
heligende Verbindungen sind.

Die erfindungsgemäßen substituierten Benzimidazole sind durch die Formel (I) allge-
20 mein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

R^1 für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlen-
stoffatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 8 Koh-
lenstoffatomen und 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für

Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfache oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Arylsubstituenten in Frage kommen:

5 Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxy, Alkanoyl, Alkoxycarbonyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, gegebenenfalls einfache oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, zweifach verknüpftes Dioxyalkylen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls einfache oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes Phenyl,

10 15 20

R² für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfache oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Arylsubstituenten die bei R¹ genannten in Frage kommen,

25

R³ für geradkettiges oder verzweigtes Fluoralkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 17 Fluoratomen steht und

X¹, X², X³ und X⁴ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, zweifach verknüpftes Dioxyalkylen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen, außerdem für Hydroxycarbonyl, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylcarbonyl oder Alkoxy carbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für Cycloalkyloxycarbonyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Amino oder Aminocarbonyl stehen, wobei als Aminosubstituenten jeweils infrage kommen:

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 Halogenatomen, Alkoxyalkyl oder Alkylcarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder im Arylteil jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Arylcarbonyl, Arylsulfonyl, Arylaminocarbonyl oder Arylmethylsulfonyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil, wobei als Arylsubstituenten jeweils die bei R¹ genannten infrage kommen;

außerdem für jeweils gegebenenfalls im Arylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylthiomethylsulfonyl oder Arylazo mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil stehen, wobei als Arylsubstituenten jeweils die bei R¹ genannten infrage kommen infrage

kommen, wobei jedoch mindestens einer der Substituenten X^1 , X^2 , X^3 und X^4 verschieden von Wasserstoff ist und

wobei die Verbindungen 1-(N,N-Dimethylaminosulfonyl)-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol, 1-(N,N-Diethylaminosulfonyl)-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol und 1-[N,N-Bis-(n-propyl)-aminosulfonyl]-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethylbenzimidazol ausgenommen sind.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

10 R^1 für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 6 oder 10 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Arylsubstituenten infrage kommen:

15 Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxy, Alkanoyl, 20 Alkoxy carbonyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, gegebenenfalls einfach bis sechsfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen 25 substituiertes, zweifach verknüpftes Di-oxyalkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen 30 substituiertes Phenyl,

5 R² für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis fünfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 6 oder 10 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Arylsubstituenten die bei R¹ genannten infrage kommen,

10 R³ für geradkettiges oder verzweigtes Fluoralkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 Fluoratomen steht und

15 10 X¹, X², X³ und X⁴ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder für gegebenenfalls einfach bis sechsfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, zweifach verknüpftes Dioxyalkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, außerdem für Hydroxycarbonyl, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für Cycloalkylcarbonyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Amino oder Aminocarbonyl stehen, wobei als Aminosubstituenten jeweils infrage kommen:

20 25 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen, Alkoxyalkyl oder Alkylcarbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder im Arylteil jeweils gegebenenfalls einfach bis fünfach,

30

gleich oder verschieden substituiertes Arylcarbonyl, Arylsulfonyl, Arylamino-carbonyl oder Arylmethylsulfonyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil, wobei als Arylsubstituenten jeweils die bei R¹ genannten infrage kommen;

5 außerdem für jeweils gegebenenfalls im Arylteil einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylthiomethylsulfonyl oder Arylazo mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil stehen, wobei als Arylsubstituenten jeweils die bei R¹ genannten infrage kommen infrage kommen, wobei jedoch mindestens einer der Substituenten X¹, X², X³ und X⁴ verschieden von Wasserstoff ist und

10 15 wobei die Verbindungen 1-(N,N-Dimethylaminosulfonyl)-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol, 1-(N,N-Diethylaminosulfonyl)-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol und 1-[N,N-Bis-(n-propyl)-aminosulfonyl]-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethylbenzimidazol ausgenommen sind.

Als Arylreste seien genannt Phenyl oder Naphthyl.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

R¹ für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten infrage kommen:

25 Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxy, Alkanoyl,

Alkoxycarbonyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, zweifach verknüpftes Dioxyalkylen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes Phenyl,

5 R² für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten die bei R¹ genannten infrage kommen,

10 R³ für geradkettiges oder verzweigtes Fluoralkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Fluoratomen steht und

15 20 X¹, X², X³ und X⁴ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkyl mit 3, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, zweifach verknüpftes Dioxyalkylen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen stehen, außerdem für Hydroxycar-

25 30

5 bonyl, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylcarbonyl oder Alkoxy- carbonyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für Cycloalkyloxy- carbonyl mit 3, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Amino oder Aminocarbonyl stehen, wobei als Aminosubstituenten jeweils in- frage kommen:

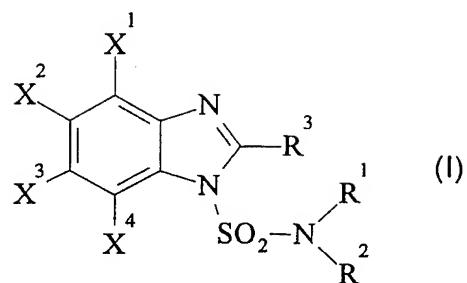
10 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Halogenatomen, Al- koxyalkyl oder Alkylcarbonyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den ein- zelnen Alkylteilen oder im Phenylteil jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylcarbonyl, Phenylsulfonyl, Phenylaminocarbonyl oder Phenylmethylsulfonyl, wobei als Phenylsubstituenten jeweils die bei R¹ genannten in Frage kommen;

15 außerdem für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Phenylsulfonyloxy, Phenylcarbonyl, Phenoxy carbonyl, Phenylthiomethylsulfonyl oder Phenylazo, wobei als Phenylsubstituenten jeweils die bei R¹ genannten in Frage kommen in Frage kommen, wobei jedoch mindestens einer der Substituenten X¹, X², X³ und X⁴ verschieden von Wasserstoff ist und

20 wobei die Verbindungen 1-(N,N-Dimethylaminosulfonyl)-2-trifluormethyl-4-nitro-6- trifluormethyl-benzimidazol, 1-(N,N-Diethylaminosulfonyl)-2-trifluormethyl-4-nitro- 6-trifluormethyl-benzimidazol und 1-[N,N-Bis-(n-propyl)-aminosulfonyl]-2-trifluor- methyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol ausgenommen sind.

25 Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden substituierten Benzimidazole der allgemeinen Formel (I) genannt:

- 12 -



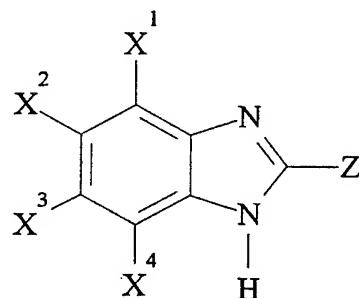
5

X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R ¹	R ²	R ³
Br	H	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ F ₅
Br	H	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₃ F ₇
Br	H	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₇ F ₁₅
CF ₃	H	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃
CF ₃	H	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ F ₅
CF ₃	H	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₃ F ₇
CF ₃	H	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₇ F ₁₅
Cl	H	SCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃
Cl	H	SCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ F ₅
Cl	H	SCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₃ F ₇
Cl	H	SCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₇ F ₁₅
Br	H	SCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃
Br	H	SCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ F ₅
Br	H	SCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₃ F ₇
Br	H	SCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₇ F ₁₅

- 13 -

X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R ¹	R ²	R ³
COO-n-C ₄ H ₉	H	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃
COO-n-C ₄ H ₉	H	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ F ₅
COO-n-C ₄ H ₉	H	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₃ F ₇
COO-n-C ₄ H ₉	H	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₇ F ₁₅
H	CF ₃	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃
H	CF ₃	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ F ₅
H	CF ₃	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₃ F ₇
H	CF ₃	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₇ F ₁₅
H	OCF ₃	OCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ F ₅
H	OCF ₃	OCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₃ F ₇
H	OCF ₃	OCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₇ F ₁₅
H	-O-CF ₂ -CF ₂ -O-		H	CH ₃	CH ₃	C ₂ F ₅
H	-O-CF ₂ -CF ₂ -O-		H	CH ₃	CH ₃	C ₃ F ₇
H	-O-CF ₂ -CF ₂ -O-		H	CH ₃	CH ₃	C ₇ F ₁₅
H	Cl	SCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃
H	Cl	SCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ F ₅
H	Cl	SCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₃ F ₇
H	Cl	SCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₇ F ₁₅
H	SCF ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃
H	SCF ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ F ₅
H	SCF ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃	C ₃ F ₇
H	SCF ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃	C ₇ F ₁₅
H	Br	SCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃
H	Br	SCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ F ₅
H	Br	SCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₃ F ₇
H	Br	SCF ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₇ F ₁₅
H	SCF ₃	Br	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃
H	SCF ₃	Br	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ F ₅
H	SCF ₃	Br	H	CH ₃	CH ₃	C ₃ F ₇
H	SCF ₃	Br	H	CH ₃	CH ₃	C ₇ F ₁₅

Auch die bei der Herstellung der substituierten Benzimidazole der Formel (I) genannten 1H-Benzimidazole der Formel (II) lassen sich wie die Verbindungen der Formel (I) als Schädlingsbekämpfungsmittel einsetzen. Bevorzugt sind dabei 1H-Benzimidazole der Formel (II) genannt, in der die Substituenten die bei den 5 Verbindungen der Formel (I) aufgeführten bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen haben. Im einzelnen sind die folgenden Verbindungen der Formel (I) genannt:

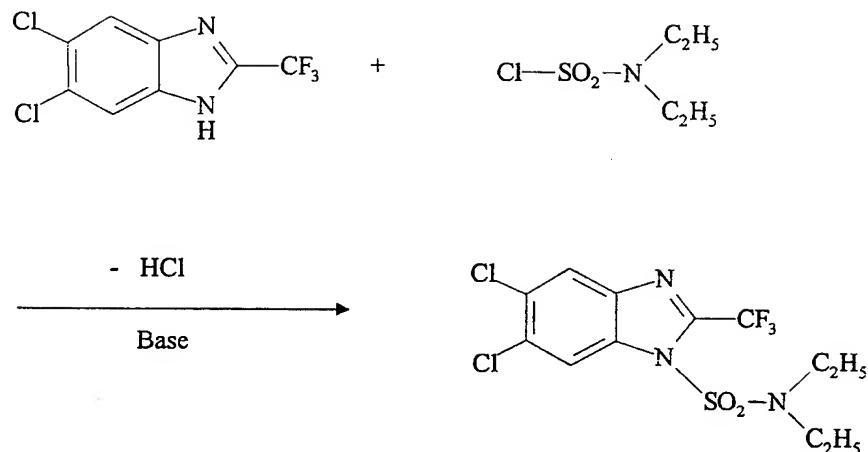


10

X ¹	X ²	X ³	X ⁴	Z
H	CF ₃	Br	H	CF ₃
H		-O-C(=O)-O- CF ₃ CH ₂ -CF ₃	H	CF ₃
H	-OCF ₃	Cl	H	CF ₃
H	-OCF ₃	Br	H	CF ₃
H		-O-CFCl-CFCl-O-	H	CF ₃
Br	H	CF ₃	H	C ₇ F _{15-n}

15 Verwendet man beispielsweise 5,6-Dichlor-2-trifluormethyl-benzimidazol und N,N-Diethyl-chlorsulfonamid als Ausgangsverbindungen, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Formelschema darstellen:

- 15 -



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoffe benötigten 1H-Benzimidazole sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) stehen R^3 , X^1 , X^2 , X^3 und X^4 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die 1H-Benzimidazole der Formel (II) sind bekannt oder erhältlich in Analogie zu bekannten Verfahren (vergl. z.B. J. Amer. Chem. Soc. 75, 1292 [1953]; US 3.576.818).

5 10 15

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin als Ausgangsprodukte erforderlichen Halogensulfonamide sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) stehen R^1 und R^2 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Hal steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor oder Brom.

Die Verbindungen der Formel (III) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie oder erhältlich in Analogie zu allgemein bekannten Verfahren.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrol-
5 ether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylengly-
koldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-
keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-
10 Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester, wie Essigsäuremethylester oder
Essigsäureethylester oder Basen wie Pyridin.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Erdalkali- oder Alkali-
15 metallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogen-
carbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithium-diethylamid, Na-
triummethyлат, Natriummethyлат, Kalium-tert.-butyлат, Natriumhydroxid, Kaliumhy-
droxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoni-
umacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhy-
20 drogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, Lithium-organische Verbindungen, wie n-
Butyllithium sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin,
Di-isopropyl-ethylamin, Tetramethylguanidin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, Piperidin,
N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diaza-
bicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

25 Das erfindungsgemäße Verfahren kann gegebenenfalls auch in einem Zweiphasensy-
stem, wie beispielsweise Wasser/Toluol oder Wasser/Dichlormethan, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Phasentransferkatalysators, durchgeführt werden. Als Beispiele für solche Katalysatoren seien genannt: Tetrabutylammoniumiodid, Tetrabu-
tylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumchlorid, Tributyl-methylphosphoniumbro-
30 mid, Trimethyl-C₁₃/C₁₅-alkylammoniumchlorid, Trimethyl-C₁₃/C₁₅-alkylammoni-
umbromid, Dibenzyl-dimethyl-ammoniummethysulfat, Dimethyl-C₁₂/C₁₄-alkyl-ben-
zylammoniumchlorid, Dimethyl-C₁₂/C₁₄-alkyl-benzylammoniumbromid, Tetrabutyl-

ammoniumhydroxid, Triethylbenzylammoniumchlorid, Methyltriocetylammoniumchlorid, Trimethylbenzylammoniumchlorid, 15-Krone-5, 18-Krone-6 oder Tris-[2-(2-methoxyethoxy)-ethyl]-amin.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -70°C und +200°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 130°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich unter erhöhtem oder verminderem Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man pro Mol an 1H-Benzimidazol der Formel (II) im allgemeinen 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,5 Mol an Halogensulfonamide der Formel (III) und gegebenenfalls 0,01 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 3,0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach bekannten Verfahren (vergl. hierzu auch die Herstellungsbeispiele).

Die Reinigung der Endprodukte der Formel (I) erfolgt mit Hilfe üblicher Verfahren, beispielsweise durch Säulenchromatographie oder durch Umkristallisieren.

Die Charakterisierung erfolgt mit Hilfe des Schmelzpunktes oder bei nicht kristallisierenden Verbindungen - insbesondere bei Regioisomerengemischen - mit Hilfe der Protonen-Kernresonanzspektroskopie (¹H-NMR).

Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygiene-sektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resitive Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam.

Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*;

aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*;

5 aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spec.;

aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerella immaculata*;

aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*;

aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*;

aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*;

10 aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*;

aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp.;

aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.;

15 aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.;

aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*;

aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurigaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.;

20 aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephrotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.;

25 aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocletis blanca*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocoptis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*,

Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana; aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni,
5 Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysoccephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica;
10 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.; aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitidis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa;
15 20 aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.; aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans; aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermatophagoides gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptes trutnevi, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Choriopites spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten und Endoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken,

Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge, Flöhe und endoparasitisch lebende Würmer.

5 Sie sind gegen normalsensible und resistente Arten und Stämme, sowie gegen alle parasitierenden und nicht parasitierenden Entwicklungsstadien der Ekto- und Endoparasiten wirksam.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide Wirksamkeit aus.

10 Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) oder gegen die Tabakknospenraupe (*Heliothis virescens*) ebenso wie zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Milben, wie beispielsweise gegen die gemeine Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) einsetzen.

15 Daneben lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe auch zur Bekämpfung von Hygiene- und Vorratsschädlingen, wie beispielsweise gegen die Stubenfliege (*Musca domestica*) oder gegen Schabenarten, wie beispielsweise *Periplaneta americana* einsetzen.

Darüber hinaus lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von parasitisch lebenden Warmblüterschädlingen, wie beispielsweise gegen Räudemilben (*Psoroptes ovis*) einsetzen.

20 Auch die als Vorprodukte verwendeten 1H-Benzimidazole der Formel (II) besitzen eine gute insektizide Wirksamkeit.

25 Darüber hinaus besitzen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe auch gute fungizide Wirksamkeit und können mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen den Erreger des echten Getreidemehltaues (*Erysiphe graminis*) oder gegen den Erreger der Netzfleckenkrankheit der Gerste (*Pyrenophora teres*) oder gegen den Erreger der Braunspelzigkeit des Weizens (*Septoria nodorum*) oder zur Bekämpfung von Reiskrankheiten, wie beispielsweise gegen den Erreger der

Reisfleckenkrankheit (*Pyricularia oryzae*) eingesetzt werden. Daneben besitzen die erfundungsgemäßen Wirkstoffe auch eine gute in vitro-Wirksamkeit.

Außerdem besitzen die erfundungsgemäßen Wirkstoffe in entsprechenden Aufwandsmengen auch eine herbizide Wirksamkeit.

5 Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brenn-
10 sätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normalsdruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage:

z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel 5 kommen infrage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche 10 und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zinn verwendet werden. 15

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden hählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbon-25 säureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wir-

kung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,000001 bis zu 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gewichtsprozent liegen.

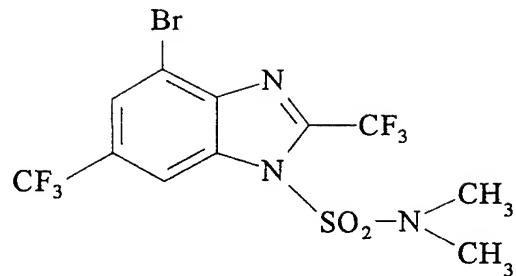
Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Insekten, Milben, Zecken usw. auf dem Gebiet der Tierhaltung und Viehzucht, wobei durch die Bekämpfung der Schädlinge bessere Ergebnisse, z.B. höhere Milchleistungen, höheres Gewicht, schöneres Tierfell, längere Lebensdauer usw. erreicht werden können.

Die Anwendung der erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe geschieht auf diesem Gebiet in bekannter Weise, beispielsweise durch orale Anwendung in Form von Tabletten, Kapseln, Tränken oder Granulaten, durch dermale bzw. äußerliche Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on oder spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion sowie ferner durch das "feed-through"-Verfahren. Daneben ist auch eine Anwendung als Formkörper (Halsband, Ohrmarke) möglich.

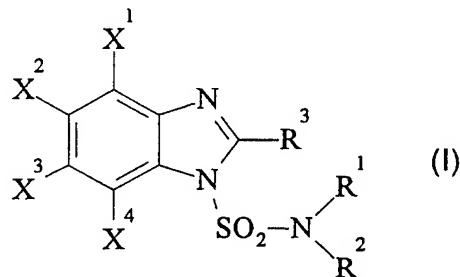
Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:Beispiel 1:

Zu einer Mischung aus 10,2 g (0,03 Mol) 2,6-Bis-(trifluormethyl)-4-brom-1H-benzimidazol, 8,4 g (0,06 Mol) gepulvertem Kaliumcarbonat und 100 ml Acetonitril gibt man bei Raumtemperatur tropfenweise unter Rühren 6,6 g (0,045 Mol) Dimethylsulfamoylchlorid und erhitzt nach beendeter Zugabe für 6 Stunden auf Rückflußtemperatur. Zur Aufarbeitung wird die abgekühlte Reaktionsmischung filtriert, das Filtrat im Vakuum eingeengt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan) gereinigt.

Man erhält 7,7 g (58 % der Theorie) an 2,6-Bis-(trifluormethyl)-4-brom-1-dimethylsulfamoyl-benzimidazol vom Schmelzpunkt 144-147°C.

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden substituierte Benzimidazole der allgemeinen Formel (I):



5

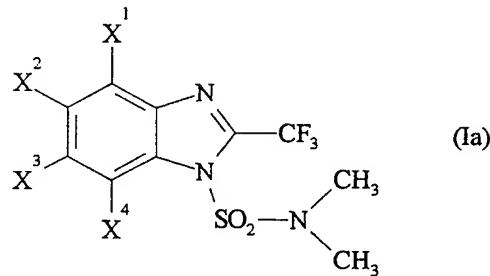
Bsp.-Nr.	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R ¹	R ²	R ³	physikalische Eigenschaften
2	H			H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	¹ H-NMR *): 2.91; 6.85-7.88
3	H	F (H)	H (F)	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	¹ H-NMR *): 2.78; 7.32-8.1
4	H	F (H)	H (F)	H	H		CF ₃	MS: m/e=379 (M ⁺ , 100%)
5	H	NO ₂ (H)	H (NO ₂)	H	H		CF ₃	MS: m/e=310 (M ⁺ , 100%)
6	H	NO ₂ (H)	H (NO ₂)	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	¹ H-NMR *): 2.95 ; 7,81-8.58
7	H	Cl (H)	H (Cl)	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	¹ H-NMR *): 2.89; 7.31-7.91
8	H		-O-CF ₂ -O-	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	Fp. 179°C

Bsp.-Nr.	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R ¹	R ²	R ³	physikalische Eigenschaften
9	H			H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	¹ H-NMR *): 3.04; 7.35; 7.58; 3.055
10	H	CF ₃ (H)	H (CF ₃)	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	¹ H-NMR *): 2.91; 7.21-8.01
11	H	CF ₃ (H)	H (CF ₃)	H	H		CF ₃	MS: m/e=249 (M ⁺ , 100%)
12	H	CF ₃ (Br)	Br (CF ₃)	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	¹ H-NMR *): A: 2.80; 7.91; 8.11 B: 2.81, 7.94; 8.08
13	H	CF ₃ (Cl)	Cl (CF ₃)	H	H		CF ₃	¹ H-NMR *): A: 7.85; 8.10 B: 7.99; 8.00
14	H	CF ₃ (Cl)	Cl (CF ₃)	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	¹ H-NMR *): A: 2.81; 7.82; 8.06 B: 2.83; 7.99; 8.01
15	H	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-		H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	Fp. 147°C
16	H	-O-CF ₂ -CHF-O- (-O-CHF-CF ₂ -O-)		H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	3.07; 6.05; 7.62; 7.78

Bsp.-Nr.	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R ¹	R ²	R ³	physikalische Eigenschaften
17	H	-O-CF ₂ -CClF-O- (-O-CClF-CF ₂ -O-)		H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	Fp. 105°C
18	H	CF ₃ O (H)	H (CF ₃ O)	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	¹ H-NMR *): 2.98; 7.30-7.62
19	H	CF ₃ O	CF ₃ O	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	¹ H-NMR *): 2.96; 7.75; 7.93
20	H	CF ₃ (CH ₃ O)	CH ₃ O (CF ₃)	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	¹ H-NMR *): 5.49; 5.53; 6.61-8.11
21	H	C ₂ H ₅ O-CO- (H)	H (C ₂ H ₅ O-CO-)		H	CH ₃	CH ₃	CF ₃
22	H	C ₆ H ₅ -CO-NH- (H)	H (C ₆ H ₅ -CO-NH-)		H	CH ₃	CH ₃	CF ₃ ¹ H-NMR *): 22.79; 7.60- 8.31; 10.45
23	H	(CH ₃) ₂ N-CO- (H)	H ((CH ₃) ₂ N-CO-)		H	CH ₃	CH ₃	CF ₃
24	H	F ₂ CH-CF ₂ -O- (H)	H (F ₂ CH-CF ₂ -O-)		H	CH ₃	CH ₃	CF ₃ ¹ H-NMR *): 3.12; 5.96; 7.28-8.03
25	H	C ₆ H ₅ -SO ₂ -NH- (H)	H (C ₆ H ₅ -SO ₂ -NH-)		H	CH ₃	CH ₃	CF ₃
26	H	CF ₃ S (H)	H (CF ₃ S)	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	¹ H-NMR *): 3.01; 7.58-7.92
27	H	COOH (H)	H (COOH)	H	CH ₃	CH ₃	CF ₃	

*) Die ¹H-NMR-Spektren wurden in Deuterochloroform (CDCl₃) oder Hexadeutero-Dimethylsulfoxid (DMSO-d₆) mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen. Angegeben ist die chemische Verschiebung als d-Wert in ppm.

In entsprechender Weise erhält man auch die folgenden substituierten Benzimidazole der Formel (Ia):



5

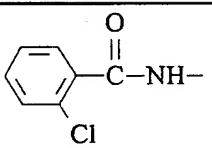
Bsp.-Nr.	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	physikalische Eigenschaften
28	H	 (H)		H	¹ H-NMR *): 2.81; 7.01-7.98
29	H	 (H)	 (CH ₃) ₃ C-CH ₂ -O-C=	H	¹ H-NMR *): 3.02; 7.57-8.79
30	H	 (H)	 (CH ₃) ₃ C-CH ₂ -O-C=	H	¹ H-NMR *): 2.85; 7.18-8.03

Bsp.-Nr.	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	physikalische Eigenschaften
31	H	 (H)	H	H	MS: m/e=642 (M ⁺); 200 (100%)
32	H	 (H)	H	H	¹ H-NMR *): 2.98; 6.81-8.11
33	H	 (H)	H	H	
34	H	 (H)	H	H	¹ H-NMR *): 3.08; 6.86-8.18
35	H		H	H	

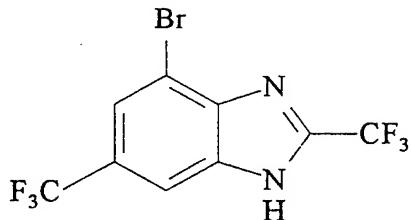
- 30 -

Bsp.-Nr.	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	physikalische Eigenschaften
	(H)				
36	H		H	H	¹ H-NMR *): 2.88;
	(H)				7.21-7.78; 9.50
37	H		H	H	¹ H-NMR *): 2.83;
	(H)				6.39-7.82
38	H		H	H	¹ H-NMR *): 2.81;
	(H)				7.58-8.38

- 31 -

Bsp.-Nr.	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	physikalische Eigenschaften
39	H	 (H)	H	H	¹ H-NMR *): 2.82; 7.29-8.75

*) Die ¹H-NMR-Spektren wurden in Deuterochloroform (CDCl₃) oder Hexadeutero-Dimethylsulfoxid (DMSO-d₆) mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen. Angegeben ist die chemische Verschiebung als d-Wert in ppm.

Herstellung der Ausgangsverbindung:Beispiel II-1:

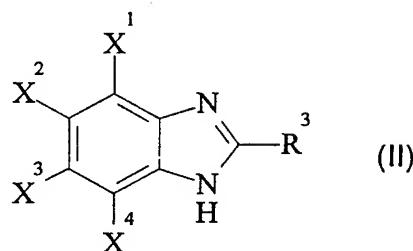
5

In eine Mischung aus 290 g (1 Mol) 3-Brom-5-trifluormethyl-o-phenylen-diamin-hydrochlorid, 150 g (1,42 Mol) Trifluoressigsäure und 1,4 l 1,2-Dimethoxyethan gibt man bei Raumtemperatur tropfenweise unter Rühren 382 g (2,5 Mol) Phosphoroxychlorid und röhrt anschließend 6 Stunden bei 60°C und weitere 15 Stunden bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wird Lösungsmittel und überschüssiges Phosphoroxychlorid abdestilliert, der Rückstand in 600 ml Eiswasser eingerührt, dreimal mit jeweils 500 ml Essigester extrahiert: die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet, im Vakuum eingeengt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester 2:1) gereinigt.

10

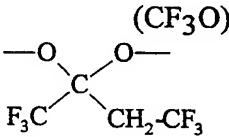
15 Man erhält 237 g (72 % der Theorie) an 2,6-Bis-(trifluormethyl)-4-brom-1H-benzimidazol vom Schmelzpunkt 127°-130°C.

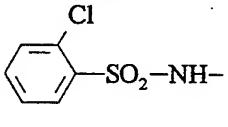
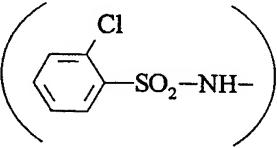
In entsprechender Weise erhält man die folgenden substituierten 1H-Benzimidazole der allgemeinen Formel (II):



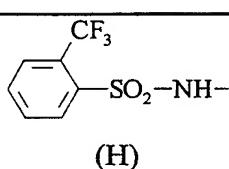
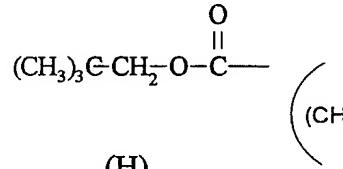
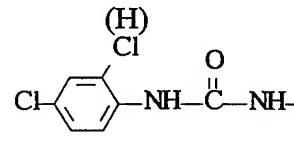
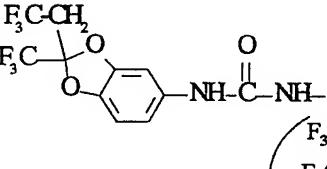
5

Bsp.-Nr.	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R ³	physikalische Eigenschaften
II-2	H		H	H	CF ₃	Fp. 227°C
		(H)				
II-3	H	F (H)77	H (F)	H	CF ₃	Fp. 213°C
II-4	H	NO ₂ (H)	H (NO ₂)	H	CF ₃	Fp. 151°C
II-5	H	Cl (H)	H (Cl)	H	CF ₃	Fp. 193°C
II-6	Cl (H)	H (Cl)	Cl (H)	H (Cl)	CF ₃	Fp. 165-170°C
II-7	Br (H)	Cl	Cl	H (Br)	CF ₃	Fp. 195-199°C

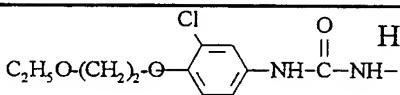
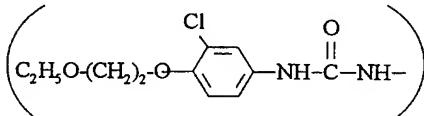
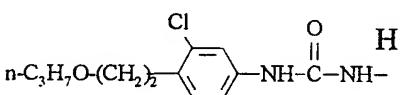
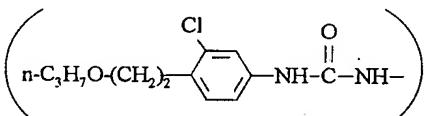
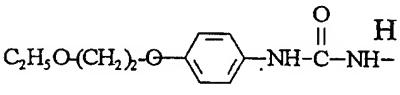
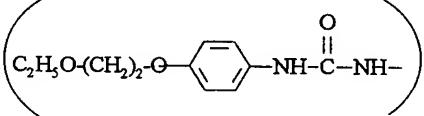
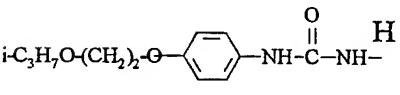
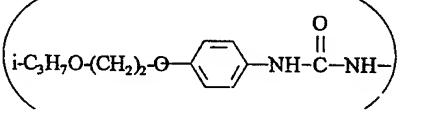
Bsp.-Nr.	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R ³	physikalische Eigenschaften
II-8	H	H (C ₆ H ₅ -CO-)	C ₆ H ₅ -CO- (H)	H	CF ₃	Fp. 120-122°C
II-9	H	CH ₃ -CO- (H)	H (CH ₃ -CO-)	H	CF ₃	Fp. 145-149°C
II-10	H	Cl-CH ₂ -SO ₂ - (H)	H (Cl-CH ₂ -SO ₂ -)	H	CF ₃	Fp. 197-200°C
II-11	H	-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-		H	CF ₃	Fp. >230°C
II-12	Br (H)	H (Cl-CH ₂ -SO ₂ -)	Cl-CH ₂ -SO ₂ - (H)	H (Br)	CF ₃	Fp. 180-187°C
II-13	H	CF ₃ (Br)	Br (CF ₃)	H	CF ₃	Fp. 209°C
II-14	H		-O-CF ₂ -O-	H	CF ₃	Fp. 242°C
II-15	H		-O-CF ₂ -CF ₂ -O-	H	CF ₃	Fp. 235-237°C
II-16	H		-O-CF ₂ -CHF-O- (-O-CHF-CF ₂ -O-)	H	CF ₃	Fp. 217°C
II-17	H		-O-CFCl-CFCl-O-	H	CF ₃	Fp. 185°C
II-18	H	CF ₃ O (Cl)	Cl (CF ₃ O)	H	CF ₃	Fp. 144°C
II-19	H			H	CF ₃	Fp. 209°C
II-20	H	CF ₃ O (H)	H (CF ₃ O)	H	CF ₃	Fp. 168°C
II-21	H	CF ₃ O	CF ₃ O	H	CF ₃	Fp. 158°C

Bsp.-Nr.	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R ³	physikalische Eigenschaften
II-22	H (CF ₃)	CH ₃ -SO ₂ - (H)	H (CH ₃ -SO ₂ -)	CF ₃ (H)	CF ₃	Fp. 105°C
II-23	H	CF ₃ (CH ₃ O)	CH ₃ O (CF ₃)	H	CF ₃	Fp. 60°C
II-24	H	(C ₂ H ₅)N-CO- (H)	H ((C ₂ H ₅)N-CO-)	H	CF ₃	Fp. 125°C
II-25	H	C ₂ H ₅ O-CO- (H)	H (C ₂ H ₅ O-CO-)	H	CF ₃	Fp. 140°C
II-26	H	C ₆ H ₅ -CO-NH- (H)	H (C ₆ H ₅ -CO-NH-)	H	CF ₃	Fp. 202°C
II-27	H	CH ₃ O-CO- (H)	H (CH ₃ O-CO-)	H	CF ₃	Fp. 157°C
II-28	H	(CH ₃) ₂ N-CO- (H)	H ((CH ₃) ₂ N-CO-)	H	CF ₃	Fp. 226-227°C
II-29	H	F ₂ CH-CF ₂ -O- (H)	H (F ₂ CH-CF ₂ -O-)	H	CF ₃	Fp. 181°C
II-30	H	C ₆ H ₅ -SO ₂ -NH- (H)	H (C ₆ H ₅ -SO ₂ -NH-)	H	CF ₃	Fp. 99°C
II-31	H	 (H)		H	CF ₃	Fp. 67°C

- 36 -

Bsp.-Nr.	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R ³	physikalische Eigenschaften
II-32	H		H	H	CF ₃	Fp: 79°C
II-33	H		H	H	CF ₃	Fp. 214-215°C
II-34	H		H	H	CF ₃	Fp. 254-255°C
II-35	H		H	H	CF ₃	Fp. 103°C

- 37 -

Bsp.-Nr.	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R ³	physikalische Eigenschaften
II-36	H			H	CF ₃	Fp. 186°C
II-37	H			H	CF ₃	Fp. 144°C
II-38	H			H	CF ₃	Fp. 207°C
II-39	H			H	CF ₃	Fp. 201°C

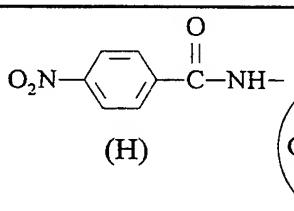
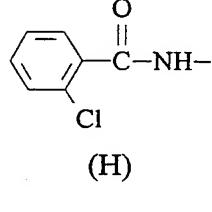
- 38 -

Bsp.- Nr.	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R ³	physikalische Eigenschaften
II-41	H	(CF ₃) ₂ N- (H)	H	H	CF ₃	
II-42			H	H	CF ₃	Fp. 68°C
II-43	H	CF ₃ S (H)	H (CF ₃ S)	H	CF ₃	Fp. 174°C
II-44	H	FCICH-CF ₂ -O- (H)	H (FCICH-CF ₂ -O-)	H	CF ₃	Fp. 157°C
II-45	H		H	H	CF ₃	Fp. 176°C

- 39 -

Bsp.-Nr.	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R ³	physikalische Eigenschaften
II-46	H	<chem>CH3-SO2-NH-C6H4-SO2-NH-</chem>		H	CF ₃	
II-47	H	<chem>C6H5-NH-C(=O)-NH-</chem>	(H)	H	CF ₃	Fp. 190°C
II-48	H	<chem>CH3O(CH2)2-O-C6H4-NH-C(=O)-NH-</chem>	(H)	H	CF ₃	Fp. 208°C
II-49	H	<chem>(CH3)3C-O-CO-</chem>	(H)	H	CF ₃	Fp. 162°C
II-50	H	<chem>C6H5-SO2-NH-C(=O)CH3</chem>		((CH ₃) ₃ C-O-CO-)	H	CF ₃
			(H)			Fp: 70°C

- 40 -

Bsp.-Nr.	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R ³	physikalische Eigenschaften
II-52	H		H	H	CF ₃	Fp. 194°C
II-53	H		H	H	CF ₃	Fp. 220°C
II-54	H	$\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{SO}_2-\text{NH}-$ (H)	H	H	CF ₃	
II-55	H	COOH (H)	H (COOH)	H	CF ₃	Fp. 250°C
II-56	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-$ (H)	H $((\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-)$	H	CF ₃	Fp. 187°C

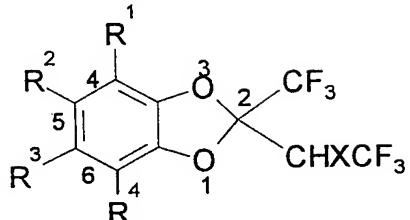
- 41 -

- 42 -

Bsp.-Nr.	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R ³	physikalische Eigenschaften
II-69	CH ₃ (H)	H	H	H	CF ₃	Fp. 139-142°C
II-70	Br (H)	CH ₃ O	CH ₃ O	H (Br)	CF ₃	Fp. 183-185°C
II-71	Br	CH ₃ O	CH ₃ O	Br	CF ₃	Fp. 83-87°C
II-72	H	H (CH ₃)	CH ₃ (H)	H	CF ₃	Fp. 182°C
II-73	H	H (CH ₃ O)	CH ₃ O (H)	H	CF ₃	Fp. 160°C

*) Die ¹H-NMR-Spektren wurden in Deuterochloroform (CDCl₃) oder Hexadeutero-Dimethylsulfoxid (DMSO-d₆) mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen. Angegeben ist die chemische Verschiebung als d-Wert in ppm.

Fluorierte 1,3-Benzodioxole der Formel



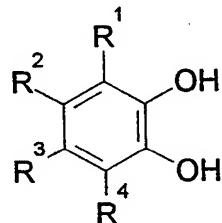
in der

X für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom stehen und

5 R¹ und R⁴ gleich oder verschieden voneinander sein können und jeweils Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, COOH, CN, NCO, COO-C₁-C₆-Alkyl, NH-C₁-C₆-Alkyl, N(C₁-C₆-Alkyl)₂ bedeuten,

R² und R³ für NO₂ oder NH₂ stehen,

10 sind erhältlich durch Umsetzung von 1,2-Dihydroxybenzolen

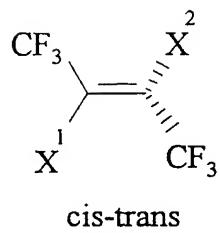


in der

R¹ bis R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben,

15 in Gegenwart einer Base und eines Verdünnungsmittels bei -20 bis +200°C mit einem Hexafluorbuten der Formel

- 44 -

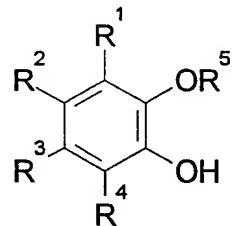


in der

X¹ für Wasserstoff oder Halogen und

X² für Halogen stehen,

5 oder indem man mit einer Schutzgruppe versehene 1,2-Dihydroxybenzole der Formel



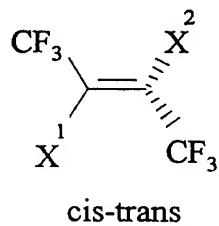
in der

R¹ bis R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben und

R⁵ für eine Schutzgruppe oder

10 R⁵ gemeinsam mit R¹ für einen -C(CH₃)₂-O-Rest stehen,

zunächst mit einem Hexafluorbuten der Formel umsetzt



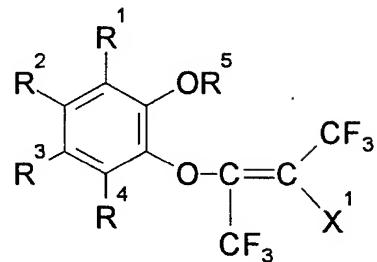
in der

- 45 -

X¹ für Wasserstoff oder Halogen und

X² für Halogen stehen,

so ein Zwischenprodukt der Formel erhält,



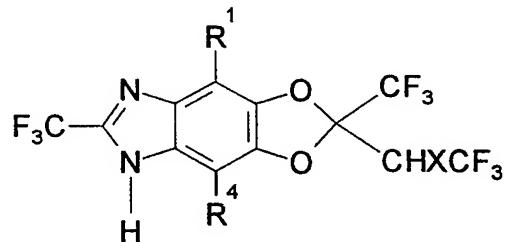
5 in der

R¹ bis R⁴, R⁵ und X die oben angegebene Bedeutung haben,

aus dem Zwischenprodukt der obigen Formel die Schutzgruppe R⁵ abspaltet,

die so erhältliche OH-Verbindung mit einer Base umsetzt und so 1,3-Benzo-dioxole der obigen Formel erhält.

10 1,3-Benzo-dioxole, die zwei benachbarte Aminogruppen enthalten, können mit Trifluoressigsäure in das entsprechende Benzimidazol z.B. der folgenden Formel überführt werden

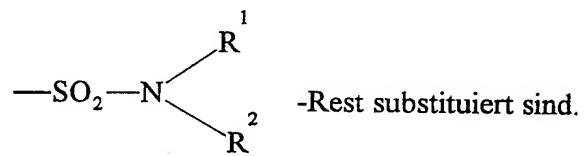


15 in der

R¹, R² und X die oben angegebene Bedeutung haben.

- 46 -

Aus diesen kann man durch Alkylierung Benzimidazolderivate erhalten, die im Stickstoffatom mit einem



BeispieleBeispiel 1a

2-(2,2,2-Trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3benzodioxol

11 g Brenzkatechin wurden in 200 ml Dimethylfomamid gelöst und mit 18 g 5 gew.-%iger wäßriger Natronlauge versetzt. Die Mischung wurde bei 75°C tropfenweise mit 20 g 2-Chlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buten versetzt. Man rührte 30 Minuten bei 75°C nach. Anschließend wurde der Ansatz auf 500 ml Eiswasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Produkt wurde schließlich 10 im Hochvakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 15 g (= 56 %), der Siedepunkt 60°C bei 10 mbar. Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptionen: $^{19}\text{F-NMR}$: -59,0 und -84,6 ppm. $^1\text{H-NMR}$: 3,02 ppm.

Beispiel 2a

2-(1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

15 110 g Brenzkatechin wurden in 1 500 ml Acetonitril gelöst und mit 200 g Triethylamin versetzt. Die Mischung wurde bei 75°C tropfenweise mit 235 g 2,3-Dichlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buten versetzt. Man rührte 2 Stunden bei 75°C nach. Anschließend wurden 1 200 ml des Lösungsmittels im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 1 500 ml Wasser aufgenommen. Das Produkt wurde mit Diethylether 20 extrahiert, die organische Phase 2 mal mit 10 gew.-%iger wäßriger Natronlauge und 1 mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde eingeengt und im Vakuum fraktioniert destilliert. Die Ausbeute betrug 258 g (= 84 % der Theorie). Der Siedepunkt lag bei 63°C bei 12 mbar. Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptionen: $^{19}\text{F-NMR}$: -66,8 und -79,7 ppm. $^1\text{H-NMR}$: 25 4,71 ppm.

Beispiele 3a

2-(1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-butoxy)-methoxybenzol

260 g 2-Methoxyphenol wurden in 1 l Dimethylformamid(technische Qualität) gelöst und mit 220 g 45-%iger Natronlauge versetzt. Dann wurden bei 22°C unter Rühren

5 400 g 2-Chlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-butene zugetropft. Man rührte 2 Stunden bei 22°C nach. Dann versetzte man mit 1,5 l Eiswasser und extrahierte mit Methylenchlorid.

Die vereinigten organischen Phasen wurden 2 mal mit 10-%iger Natronlauge und 1 mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und destilliert.

10 Die Ausbeute betrug 329 g (58 % der Theorie), der Siedepunkt 68-70°C bei 12 mbar. Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptionen: ¹⁹F-NMR: -57,6 und -67,9 ppm. ¹H-NMR: 5,92 ppm.

Beispiel 4a

2-(1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-butoxy)-phenol

15 286,1 g 2-(1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-butoxy)-methoxybenzol aus Beispiel 3a wurden in einer Mischung aus 500 ml Eisessig und 500 ml 48-%iger Bromwasserstoffsäure gelöst und mit 5 g Triethylbenzylammoniumchlorid versetzt. Die Mischung wurde bei 150°C Badtemperatur gerührt bis gemäß gaschromatografischer Kontrolle ein vollständiger Umsatz erreicht war. Dann ließ man abkühlen und versetzte mit 2 kg

20 Eiswasser. Die wäßrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ gründlich extrahiert. Nach Trocknen mit MgSO₄ wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 200 g (50 % der Theorie), der Siedepunkt 80°C bei 16 mbar. Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptio-

nen: ¹⁹F-NMR: -59,6 und -69,6 ppm. ¹H-NMR: 6,1 ppm.

Beispiel 5a

2-(2,2,2-Trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

200 g 2-(1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-butoxy)-phenol aus Beispiel 4a wurden in 400 ml Acetonitril gelöst und mit 5 g Triethylamin versetzt. Die Mischung wurde 4 h bei 5 70°C gerührt. Dann wurde im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 162 g (81 % der Theorie), der Siedepunkt 60°C bei 10 mbar. Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptionen: $^{19}\text{F-NMR}$: -59,0 und -84,6 ppm. $^1\text{H-NMR}$: 3,02 ppm.

Beispiel 6a

10 2-(2-Chlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-butoxy)-1-benzyloxybenzol

20 g 2-Benzylxyphenol wurden in 100 ml Dimethylformamid gelöst und mit 9 g 45 %iger Natronlauge versetzt. Dann wurde bei Raumtemperatur 23 g 2,3-Dichlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buten zugetropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt, auf Wasser gegeben und mit tert.-15 Butylmethylether extrahiert. Nach Trocknen mit MgSO_4 wurde das Lösungsmittel abgezogen. Die Ausbeute betrug 29 g (74 % der Theorie). Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptionen: $^{19}\text{F-NMR}$: -59,5; -60,5; -61,7 und -62,8 ppm.

Beispiel 7a

20 2-(2-Chlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-butoxy)-phenol

24,4 g 2-(2-Chlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-butoxy)-1-benzyloxybenzol aus Beispiel 6a wurden in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur 4 Stunden mit 3 bar Wasserstoff in Gegenwart von 2 g Pd/C (10 %ig) behandelt. Anschließend wurde filtriert, eingeengt und im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 13,2 g (69 % der Theorie), der Siedepunkt 56°C bei 0,15 mbar.

Beispiel 8a

2-(1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

11,7 g 2-(2-Chlor-1,1,1,4,4-hexafluor-2-butenoxy)-phenol aus Beispiel 7a wurden in 40 ml tert.-Butylmethylether gelöst und mit 40 ml 1n-Natronlauge versetzt. Nach 5 30-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die organische Phase abgetrennt, mit MgSO₄ getrocknet und destilliert. Die Ausbeute betrug 10 g (88 % der Theorie), der Siedepunkt 63°C bei 12 mbar. Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptionen: ¹⁹F-NMR: -66,8 und -79,7 ppm. ¹H-NMR: 4,71 ppm.

Beispiel 9a

10 2,2-Dimethyl-4-(1,1,1,4,4-hexafluor-2-butenoxy)-1,3-benzodioxol (Formel V, R⁵ gemeinsam mit R¹ = -C(CH₃)₂-O-Rest)

46 g 2,2-Dimethyl-4-hydroxy-1,3-benzodioxol (Formel IV, R⁵ gemeinsam mit R³ = -C(CH₃)₂-O-Rest) wurden in 200 ml N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 31 g 40 gew.-%iger wäßriger Natronlauge versetzt. Dann wurde unter Rühren bei 15 Raumtemperatur 54,8 g 2-Chlor-1,1,1,4,4-hexafluor-2-buten tropfenweise hinzugefügt. Nach 1 Stunde Nachröhren wurde der Ansatz auf Wasser gegossen und mit tert.-Butylmethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit 10 gew.-%iger wäßriger Natronlauge gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer die leicht flüchtigen Anteile entfernt. Es hinterblieben 73,8 g (= 20 80 % der Theorie) eines gemäß Gaschromatographie 95 % reinen Produktes. Die charakteristischen Absorptionen in den NMR-Spektren waren: ¹⁹F-NMR: -58,1 und -68,5 ppm. ¹H-NMR: 6,73, 6,55, 6,03 und 1,70 ppm.

Beispiel 10a

1,2-Dihydroxy-3-(1,1,1,4,4-hexafluor-2-butenoxy)-benzol

25 65 g des Produktes aus Beispiel 9a wurden mit 200 ml konzentrierter wäßriger Salzsäure 4 Stunden lang unter Röhren zum Sieden am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde der Ansatz mit 300 ml Wasser verdünnt und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde aus der organischen

Phase das Lösungsmittel abgezogen und 54 g eines zu 90 % reinen Produktes erhalten. Die Umkristallisation aus Cyclohexan ergab farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 105°C. Die charakteristischen Absorptionen in den NMR-Spektren waren wie folgt: $^{19}\text{F-NMR}$ -57,7 und -67,7 ppm. $^1\text{H-NMR}$: 6,77, 6,50, 6,21 und 5,42 ppm.

Beispiel 11a

2-(2,2,2-Trifluorethyl)-2-(trifluormethyl)-4-hydroxy-1,3-benzodioxol (Formel (I), $\text{R}^1 = \text{OH}$, $\text{X} = \text{H}$, $\text{A} = \text{CH}$, R^2 und $\text{R}^3 = \text{H}$).

43,5 g des Produktes aus Beispiel 10a wurden in 300 ml Acetonitril gelöst und bei 10 Raumtemperatur mit 1,5 g Triethylamin versetzt. Nach 2 Stunden Röhren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 17 g (= 39 % der Theorie), der Siedepunkt 85°C bei 0,15 mbar, der Schmelzpunkt 65°C. Die charakteristischen Absorptionen in den NMR-Spektren waren wie folgt: $^{19}\text{F-NMR}$: -59,0 und -84,5 ppm. $^1\text{H-NMR}$: 6,80, 15 6,55, 6,2 und 3,01 ppm.

Beispiel 12a

2,2-Dimethyl-4-(3-chlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-butenoxy)-1,3-benzodioxol (Formel (V), R^1 und R^5 gemeinsam $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}$, $\text{X}^1 = \text{Cl}$, $\text{R}^2 + \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{A} = \text{CH}$).

33,2 g 2,2-Dimethyl-4-hydroxy-1,3-benzodioxol wurden analog Beispiel 9a mit 47 g 20 2,3-Dichlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buten umgesetzt. Das erhaltene Produkt wurde im Vakuum destilliert und ein 1:1 molares Gemisch aus cis/trans-Isomeren erhalten. Die Ausbeute betrug 51 g (= 70 % der Theorie), der Siedepunkt 70°C bei 0,15 mbar. Die charakteristischen Absorptionen in den NMR-Spektren waren wie folgt: $^{19}\text{F-NMR}$: -60,0, -61,6, -62,2 und 63,4 ppm. $^1\text{H-NMR}$: 6,79, 6,65 bis 6,48 und 1,7 ppm.

25 Beispiel 13a

1,2-Dihydroxy-3-(3-chlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-butenoxy)-benzol (Formel (V), $\text{R}^1 = \text{OH}$, $\text{R}^2 + \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{A} = \text{CH}$, $\text{R}^5 = \text{H}$, $\text{X}^1 = \text{Cl}$)

18 g des Produktes aus Beispiel 12a wurden analog Beispiel 10a mit 50 ml konzentrierter Salzsäure umgesetzt. Es wurden 15,7 g eines zu 97 % reinen Produktes erhalten. Das Produkt war ein 1:1 molares Gemisch der cis/trans-Isomere. Die charakteristischen Absorptionen in den NMR-Spektren waren wie folgt: $^{19}\text{F-NMR}$: -60,2, -61,3, -62,2 und -63,3 ppm. $^1\text{H-NMR}$: 6,80, 6,45 und 6,25 ppm.

Beispiel 14a

2-(1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-4-hydroxy-1,3-benzodioxol

15 g des Produktes aus Beispiel 13a wurden in 50 ml Acetonitril gelöst und mit 1 ml Triethylamin versetzt. Nach 15 minütigem Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Zur Reinigung wurde das Produkt mit Diethylether aufgenommen und über Siliciumdioxid filtriert. Nach dem Abziehen des Diethylethers verblieben 10,5 g des Produktes (= 70 % der Theorie). Der Schmelzpunkt betrug 139 bis 141°C. Die charakteristischen Absorptionen in den NMR-Spektren waren wie folgt: $^{19}\text{F-NMR}$: -66,6 und -79,3 ppm. $^1\text{H-NMR}$: 8,4, 6,76, 6,60, 6,50 und 4,70 ppm.

Beispiel 15a

5-Nitro-2-(2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

Eine Lösung von 54,4 g 2-(2,2,2-Trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol in 75 ml Methylenchlorid wurde bei 10°C zu einer Mischung aus 40 ml 65 gew.-%iger 20 Salpetersäure und 40 ml konzentrierter Schwefelsäure getropft. Der Ansatz wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt, dann auf Eiswasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Es hinterblieben 95 g des Produktes (= 86 % 25 der Theorie) mit einem Schmelzpunkt von 87 bis 88°C.

Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristischen Absorptionen: $^{19}\text{F-NMR}$: -59,0 und -69,4 ppm. $^1\text{H-NMR}$: 3,10 ppm.

Beispiel 16a

5-Nitro-2-(1-chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

613 g 2-(1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol aus Beispiel 2a wurden in 1,2 l Methylenechlorid gelöst und bei 0 bis 10°C zu einer Mischung aus 5 400 ml 65 %iger Salpetersäure und 400 ml konz. Schwefelsäure getropft. Man rührte 2 Stunden bei Raumtemperatur nach. Dann wurde vorsichtig auf 2 l Eiwasser gegeben und mit Methylenechlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 2 mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Die Ausbeute betrug 652 g (93 % der Theorie). Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische 10 Absorptionen: $^{19}\text{F-NMR}$: -66,4 und -79,2 ppm. $^1\text{H-NMR}$: 4,81 ppm.

Beispiel 17a

5,6-Dinitro-2-(2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

317 g des Produktes aus Beispiel 15a wurden vorgelegt und dazu unter Rühren eine Mischung aus 250 ml 100 gew.-%iger Salpetersäure und 350 ml konzentrierter 15 Schwefelsäure zugetropft. Die Mischung wurde 2 Stunden bei 55°C gerührt. Dann ließ man den Ansatz abkühlen und goß ihn auf Eiwasser. Das Produkt wurde mit Methylenechlorid extrahiert, mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, getrocknet und am Rotationsverdampfer von leicht flüchtigen Bestandteilen befreit. Die Ausbeute betrug 339 g (= 94 % der Theorie), der Schmelzpunkt 101 bis 103°C.

20 Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristischen Absorptionen: $^{19}\text{F-NMR}$: -60,9 und -86,5 ppm. $^1\text{H-NMR}$: 3,18 ppm.

Beispiel 18a

5,6-Dinitro-2-(1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

352 g 5-Nitro-2-(1-chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol aus 25 Beispiel 16a wurden vorgelegt und mit einer Mischung aus 250 ml 100 gew.-%iger Salpetersäure und 350 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Mischung wurde 2 Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen goß man auf Eiwasser und

extrahierte mit Methylenchlorid. Nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Trocknen wurde einrotiert. Die Ausbeute betrug 392 g (91 % der Theorie), der Schmelzpunkt 125°C. Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptionen: $^{19}\text{F-NMR}$: -68,5 und -81,0 ppm. $^1\text{H-NMR}$: 4,86 ppm.

5 Beispiel 19a

5-Amino-2-(2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

57,4 g des Produktes aus Beispiel 15a wurden in 400 ml Tetrahydrofuran gelöst und in Gegenwart von 4 g Katalysator (Palladium auf Kohle, 10gew.-%ig) 5 Stunden bei 30°C bei 50 bar mit Wasserstoff hydriert. Danach wurde abfiltriert, das Lösungsmittel 10 entfernt und im Hochvakuum destilliert. Es wurden 37 g Produkt (= 63 % der Theorie) mit einem Siedepunkt von 83°C bei 0,07 mbar erhalten. $^{19}\text{F-NMR}$: -59,0 und -84,6 ppm. $^1\text{H-NMR}$: 2,98 ppm.

Beispiel 20a

5-Amino-2-(1-chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

15 72 g 5-Nitro-2-(1-chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol aus Beispiel 16a wurden in 500 ml Tetrahydrofuran gelöst und an 5 g Palladium auf Kohle (5 %ig) 5 Stunden bei Raumtemperatur mit 15 bis 20 bar Wasserstoff hydriert. Anschließend wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Die Ausbeute betrug 60 g (93 % der Theorie), der Siedepunkt 80 bis 82°C bei 0,1 mbar. 20 Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptionen: $^{19}\text{F-NMR}$: -66,5 und -79,4 ppm. $^1\text{H-NMR}$: 4,68 ppm.

Beispiel 21a

5,6-Diamino-2-(2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

339 g des Produktes aus Beispiel 17a wurden in 2 000 ml Tetrahydrofuran gelöst und 25 mit 20 g Katalysator (Palladium auf Kohle, 5 gew.-%ig) versetzt. Bei 25 bis 30 bar wurde 13 Stunden lang bei Raumtemperatur mit Wasserstoff hydriert. Anschließend wurde der Ansatz abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es blieb

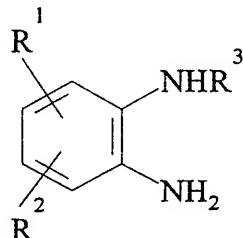
ein Feststoff zurück. Die Ausbeute betrug 274 g (= 96 % der Theorie). $^{19}\text{F-NMR}$: -61,2 und -86,6 ppm. $^1\text{H-NMR}$: 3,02 ppm.

Beispiel 22a

2-(2,2,2-Trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

5 306,5 g 2-(1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol aus Beispiel 2a wurden in 500 ml THF gelöst und mit 101 g Triethylamin und 30 g Palladium auf Kohle (5 gew.-%ig) versetzt. Dann wurde 48 h bei 110°C mit 100 bar Wasserstoff hydriert. Anschließend wurde filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die Ausbeute betrug 126 g (46 % der Theorie),
10 der Siedepunkt 60°C bei 10 mbar. Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorption: $^{19}\text{F-NMR}$: -59,0 und -84,6 ppm. $^1\text{H-NMR}$: 3,02 ppm.

Fluoralkyl(en)gruppen enthaltende o-Phenyldiamine der Formel

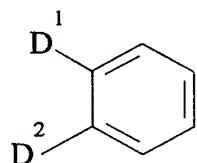


in der

5 R¹ für CF₃, OCF₃, SCF₃, SO₂-C₁-C₆-Alkyl, das geradkettig oder verzweigt und durch Fluor ganz oder teilweise substituiert sein kann, N(CF₃)₂, einen Phenyl- oder Phenoxyrest mit CF₃ oder CN in 4-Position und gegebenenfalls weiteren Substituenten, 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropoxy, 1,1,2-Trifluor-2-chlor-ethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 1,1,2-Trifluor-2-chlor-ethylthio oder 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropylthio, unabhängig davon

10 R² für F, Cl, Br, CN, CH₃, OCF₃, SO₂-C₁-C₆-Alkyl, das geradkettig oder verzweigt und durch Fluor ganz oder teilweise substituiert sein kann, COO-C₁-C₆-Alkyl, COOC₆H₅, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropoxy oder 1,1,2-Trifluor-2-chlor-ethoxy und

15 R³ für Wasserstoff, COCH₃ oder COCF₃ stehen, wobei R¹ und R² gemeinsam für einen -O-CFCI-CFCI-O-Rest stehen können, mit Ausnahme der in der EP-A 251 013 und der EP-A 487 286 beschriebenen Verbindungen sind erhältlich, indem man ein Benzolderivat der Formel



in der

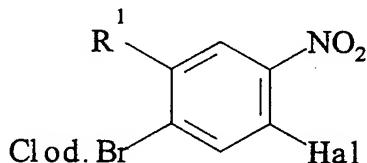
D¹ für CF₃O, CF₃S, CHF₂CF₂O, CHFCl-CF₂O, CF₃CHFCF₂O, CF₃CF₂O, CF₃CF₂CF₂O, CF₃CF₂S oder CF₃CHFCF₂O und

D² für CF₃O, CF₃S, CHF₂CF₂O, CHFCl-CF₂O, CF₃CHF-CF₂O, CF₃CF₂O, CF₃CF₂CF₂O, CF₃CF₂S, CF₃CHFCF₂O, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy

5 steht

dinitriert, die Nitrogruppen anschließend reduziert und so Verbindungen erhält, bei denen R¹ und R² in 4- und 5-Stellung zu den Aminogruppen stehen und die Bedeutung von D¹ und D² haben.

10 Sollen Verbindungen hergestellt werden, bei denen R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und in 4-Stellung zu den Aminogruppen steht und R² für Cl oder Br in 5-Stellung zu den Aminogruppen steht, so kann man z.B. ein Nitrobenzolderivat der Formel



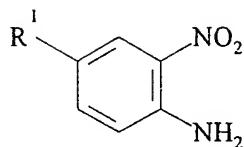
15 in der

R¹ die angegebene Bedeutung hat und

Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht,

mit Ammoniak umsetzen, so die Hal-Gruppe gegen eine Aminogruppe austauschen und das so erhaltene Nitranilin reduzieren.

20 Sollen Verbindungen hergestellt werden, bei denen R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und in 4-Stellung zu den Aminogruppen steht, R² für Chlor oder Brom in 6-Stellung zu den Aminogruppen steht und R³ Wasserstoff bedeutet, so kann man z.B. ein Nitranilin der Formel

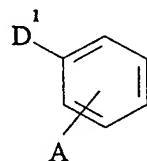


in der

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat.

mit einem Chlorierungs- oder Bromierungsmittel umsetzen, so ein Chlor- oder 5 Bromatom in die meta-Stellung zur Nitrogruppe einführen und anschließend die Nitrogruppe reduzieren.

Sollen Verbindungen hergestellt werden, bei denen R¹ eine Donorgruppe in 4-Stellung zu den beiden Aminogruppen, R² eine Akzeptorgruppe, z.B. COO-C₁-C₆-Alkyl, CN, CF₃ oder SO₂-C₁-C₆-Alkyl darstellt und R₃ ungleich Wasserstoff ist, so kann 10 man z.B. ein Benzolderivat der Formel



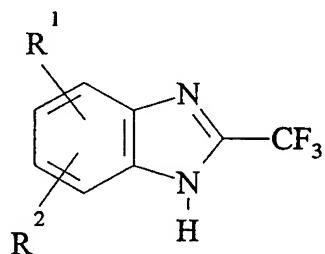
in der

D¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

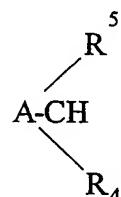
A für CF₃, SO₂-C₁-C₆-Alkyl, das geradkettig oder verzweigt und durch Fluor 15 ganz oder teilweise substituiert sein kann, COO-C₁-C₆-Alkyl oder CN steht,

mononitrieren (Eintritt der NO₂-Gruppe in para-Position zu D¹), die NO₂-Gruppe zur NH₂-Gruppe reduzieren, die NH₂-Gruppe z.B. mit Essigsäure oder Trifluoressigsäure acylieren, nochmals mononitrieren (Eintritt dieser NO₂-Gruppe in ortho-Position zur NHCOR-Gruppen mit R = z.B. CH₃ oder CF₃), diese NO₂-Gruppe zur 20 NH₂-Gruppe reduzieren und gegebenenfalls, wenn man eine Verbindung der obigen Formel mit R³ = Wasserstoff herstellen will, die Acylgruppe durch Verseifung abspalten.

Die Fluoralkyl(en)gruppen enthaltenden o-Phenyldiamine, in denen R³ Wasserstoff bedeutet, können zunächst mit Trifluoressigsäure zu 2-Trifluormethylbenzimidazolen der Formel



5 umgesetzt und dann weiter mit Verbindungen der Formel



umgesetzt werden, wobei R¹ und R² den obigen Bedeutungsumfang annehmen,

R⁴ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

R⁵ für Hydroxy, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl,

10 Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Amino, Aminocarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Alkylcarbonyloxy, Dialkoxyphosphonyl, (Hetero)Aryl, (Hetero)Arylcarbonyl, (Hetero)Aryloxycarbonyl, (Hetero)Arylcarbonyloxy oder (Hetero)Arylaminocarbonylaminocarbonyloxy steht und

A eine geeignete Abgangsgruppe bedeutet.

15 Abgangsgruppen sind dem Fachmann bekannt und sind beispielsweise Halogen, Alkyl(Alkoxy, Aryl)sulfonyloxy, Hydroxy oder Alkoxy.

BeispieleBeispiele 1b bis 6b (Dinitrierung und Reduktion)Beispiel 1b

Zu 500 g einer Mischsäure enthaltend 33 Gew.-% HNO₃ und 67 Gew.-% H₂SO₄ 5 wurden 320 g 1,2-Bis-(2-chlor-1,1,2-trifluorethoxy)-benzol getropft. Nach einer Stunde bei 40°C wurden 250 ml 20 gew.-%iges Oleum zugetropft. Anschließend wurde auf 80°C erhitzt und 15 Stunden lang nachgerührt. Dann wurden weitere 120 ml 20 gew.-%iges Oleum und 250 g der oben angegebenen Mischsäure zugetropft. Nach 6 Stunden bei 80 bis 82°C wurde abgekühlt und auf Eis gegossen. Die organische 10 Phase wurde abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Nach azeotroper Trocknung mit 1,2-Dichlorethan wurden 350 g 96 Gew.-% reines 1,2-Dinitro-4,5-bis-(2-chlor-1,1,2-trifluorethoxy)-benzol erhalten (Öl, ^{n_D²⁰} 1,4832, GC 99,1 %)

350 g dieser Dinitroverbindung wurden zu einem Gemisch aus 1,5 l Ethanol, 50 ml Wasser, 30 ml konzentrierter wäßriger Salzsäure und 470 g Eisenspänen getropft und 15 insgesamt 15 Stunden zum Sieden am Rückfluß erhitzt. Danach wurde die erkaltete Lösung abfiltriert, eingeengt und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Es wurden 216 g 1,2-Diamino-4,5-bis-(2-chlor-1,1,2-trifluorethoxy)-benzol mit einem Schmelzpunkt von 58 bis 60°C erhalten.

Beispiel 2b

20 Analog Beispiel 1 wurde aus 1,2-Bis-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropoxy)-benzol die entsprechende 4,5-Dinitroverbindung (Öl, ^{n_D²⁰} 1,4852) und die entsprechende 4,5-Diaminoverbindung (Öl, 87 Gew.-% rein) hergestellt.

Beispiel 3b

25 Analog Beispiel 1 wurde aus 1-(1,1,2-Trifluor-2-chlorethoxy)-2-chlorbenzol die entsprechende 4,5-Dinitroverbindung (Schmelzpunkt 56 bis 57°C) und die entsprechende 4,5-Diaminoverbindung (Schmelzpunkt 67 bis 68°C) hergestellt.

Beispiel 4b

Analog Beispiel 1 wurde aus 1-Trifluormethoxy-2-brombenzol die entsprechende 4,5-Dinitroverbindung (Schmelzpunkt 73 bis 75°C) und die entsprechende 4,5-Diaminoverbindung (Öl, 98 Gew.-% rein, n_{D}^{20} 1,5485) hergestellt.

5 Beispiel 5b

Analog Beispiel 1 wurde aus 1-Trifluormethoxy-2-chlorbenzol die entsprechende 4,5-Dinitroverbindung (Schmelzpunkt 55 bis 56°C) und die entsprechende 4,5-Diaminoverbindung (Schmelzpunkt 56 - 57°C) hergestellt.

Beispiel 6b

10 Aus 1-(1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropoxy)-2-chlor-benzol wurde die entsprechende 4,5-Dinitroverbindung (Öl) und die entsprechende 4,5-Diaminoverbindung (Öl) hergestellt.

Beispiele 7b bis 12b

Verdrückung mit Ammoniak und Reduktion

15 Beispiel 7b

In einem Autoklaven wurden 260 g 3-Nitro-2,5-dichlorbenzotrifluorid, 130 ml Wasser und 10 g Tetraethylammoniumchlorid vorgelegt und 120 ml flüssiges Ammoniak aufgedrückt. Anschließend wurde auf 130°C erhitzt und für 10 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz abfiltriert, der abgetrennte Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es fielen 194 g 2-Amino-3-nitro-5-chlor-benzotrifluorid mit einem Schmelzpunkt von 67°C an.

134 g des wie oben beschrieben erhaltenen Nitranilins wurden in 800 ml Ethanol gelöst, dann 20 ml Wasser, 10 ml konzentrierte wäßrige Salzsäure und 160 g Eisenspäne zugegeben. Die Mischung wurde für 15 Stunden zum Sieden am Rückfluß erhitzt, dann abgekühlt, abgesaugt, der Filterrückstand mit Dichlormethan gewaschen und anschließend die organischen Phasen unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel

befreit. Es fielen 171 g 5-Chlor-3-trifluormethyl-1,2-diaminobenzol mit einem Schmelzpunkt von 53°C an.

Beispiel 8b

Analog Beispiel 7 wurde aus 3-Nitro-4,6-dichlor-difluorchlormethoxybenzol zunächst 5 3-Nitro-4-amino-6-chlor-difluorchlormethoxybenzol (Schmelzpunkt 73°C) und daraus 3,4-Diamino-6-chlor-difluorchlormethoxybenzol (Öl) erhalten.

Beispiel 9b

Analog Beispiel 7 wurde aus 3-Brom- 5- nitro- 6-chlorbenzotrifluorid zunächst 10 3-Brom-5-nitro-6-amino-benzotrifluorid (Schmelzpunkt 80 bis 82°C) und daraus 3-Brom-5,6-diamino-benzotrifluorid (Schmelzpunkt 52bis 54°C) hergestellt.

Beispiel 10b

Analog Beispiel 7 wurde aus 3-Cyano-4-chlor-5-nitro-benzotrifluorid zunächst 3-Cyan-4-amino-5-nitro-benzotrifluorid (Schmelzpunkt 99 bis 100°C) und daraus 3-Cyano-4,5-diamino-benzotrifluorid hergestellt.

15 Beispiel 11b

Analog Beispiel 7 wurde aus 3,6-Dichlor-5-nitro-benzotrifluorid zunächst 3-Chlor-5-nitro-6-amino-benzotrifluorid (Schmelzpunkt 53 bis 54°C) und daraus 3-Chlor-5,6-diamino-benzotrifluorid hergestellt.

Beispiel 12b

20 Aus 2-Brom-4-fluor-5-nitro-(1,1,2-trifluor-2-chlor)-ethoxybenzol wurde zunächst 2-Brom-4-amino-5-nitro-(1,1,2-trifluor-2-chlor-ethoxy)-benzol (Schmelzpunkt 90°C) und daraus 2-Brom-4,5-diamino-(1,1,2-trifluor-2-chlor)-ethoxybenzol hergestellt.

Beispiel 13b

(Halogenierung eines Nitranilins und Reduktion)

24 g fein gepulvertes 2-Nitro-4-trifluormethylmercaptoanilin wurden in 50 ml Tri-
fluoressigsäure gelöst und bei 20°C 18 g Brom zudosiert. Dann wurde für 3 Stunden
5 bei 20°C und für weitere 30 Minuten bei 40°C nachgerührt. Die Mischung auf Wasser
gegeben und das Produkt in Dichlormethan aufgenommen. Es fielen nach Entfernung
des Lösungsmittels 31 g 6-Brom-2-nitro-4-trifluormethyl-mercapto-anilin an.

155 g des so hergestellten Nitranilins wurden in 700 ml Ethanol mit 15 ml Wasser,
10 ml konzentrierter wäßriger Salzsäure und 70 g Eisenspänen für 15 Stunden zum
10 Sieden am Rückfluß erhitzt, dann das Gemisch abfiltriert, das Filtrat unter reduziertem
Druck vom Lösungsmittel befreit und das feste Rohprodukt aus Cyclohexan umkri-
stallisiert. Es wurden 112 g 6-Brom-4-trifluormethyl-mercapto-1,2-diaminobenzol mit
einem Schmelzpunkt von 60 bis 61°C erhalten.

Beispiel 14b

15 Analog Beispiel 13 wurden 27 g 2-Nitro-4-trifluormethyl-sulfonylanilin in 100 ml
Essigsäure mit 18 g Brom bromiert.

Nach Aufarbeitung fielen 32 g 2-Nitro-6-brom-4-trifluor-methylsulfonyl-anilin an.
Schmelzpunkt 147°C.

20 32 g des so hergestellten Nitramins wurde mit Eisenspänen in Alkohol und wäßriger
Chlorwasserstoffsäure reduziert. Es fielen 24 g 3-Brom-5-trifluormethylsulfonyl-phe-
nylen-1,2-diamin an, Schmelzpunkt 155 - 157°C.

Beispiel 15b

Analog Beispiel 14 wurden 27 g 2-Nitro-4-trifluormethylsulfonyl-anilin in 100 ml
Essigsäure mit 10 g Chlor chloriert. Es fielen 29 g 2-Nitro-4-trifluormethylsulfonyl-6-
25 chlor-anilin an, Schmelzpunkt: 138 - 139°C.

- 64 -

Durch Reduktion wurden 13 g 3-Chlor-5-trifluormethylsulfonyl-1,2-phenylendiamin (Schmelzpunkt: 143 - 145°C) erhalten.

Beispiel 16 bis 20

(Nitrierung und Reduktion in 2 Stufen)

Beispiel 16b

263 g 4-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl)-phenoxy-acetanilid wurden in 1 100 ml Dichlormethan gelöst und bei 10°C vorgelegt. Dann wurden bei dieser Temperatur 88 g 5 98 Gew.-%ige Salpetersäure zugetropft. Es wurde 1 Stunde bei 10°C und 2 weitere Stunden bei 30°C nachgerührt. Nach der Zugabe von 300 ml Wasser wurden die Phasen getrennt und die organische Phase unter reduziertem Druck vom Dichlormethan befreit. Es verblieben 253 g 2-Nitro-4-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-10 phenoxy)-acetanilid mit einem Schmelzpunkt von 138 - 140°C.

91 g des so hergestellten Acetanilids wurden in 800 ml Dioxan gelöst, 10 g Raney-Nickel zugegeben und bei 25 bis 45°C in einer Hydrierapparatur mit maximal 50 bar Wasserstoffdruck hydriert. Nach Entspannen und Filtration wurde das Dioxan bei 15 leichtem Vakuum abdestilliert. Es verblieben 65 g 2-Amino-4-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-acetanilid mit einem Schmelzpunkt von 222 - 223°C.

Beispiel 17b

Analog zu Beispiel 16 wurde aus 3-Trifluormethyl-4-methoxy-acetanilid zunächst 3-Trifluormethyl-4-methoxy-6-nitro-acetanilid (Schmelzpunkt 143 - 144°C) und daraus 3-Trifluormethyl-4-methoxy-6-amino-acetanilid (Schmelzpunkt 164 - 165°C) hergestellt. 20

Beispiel 18b

Analog Beispiel 16 wurde aus 3-Trifluormethyl-4-fluor-trifluormethylacetanilid zunächst 3-Trifluormethyl-4-fluor-6-nitro-trifluormethylacetanilid (Schmelzpunkt 78°C) und daraus 3-Trifluormethyl-4-fluor-6-amino-trifluormethylacetanilid (Schmelzpunkt 25 92 - 93°C) hergestellt.

Beispiel 19b

Analog Beispiel 16 wurde aus 3-Trifluormethyl-4-brom-trifluormethylacetanilid zunächst 3-Trifluormethyl-4-brom-6-nitro-trifluormethylacetanilid (Schmelzpunkt 110 - 112°C) und daraus 3-Trifluormethyl-4-brom-6-amino-trifluormethylacetanilid 5 (Schmelzpunkt 63 - 65°C) hergestellt.

Beispiel 20b

Analog Beispiel 16 wurde aus 3-Trifluormethylthio-4-chlor-trifluormethylacetanilid zunächst 3-Trifluormethylthio-4-chlor-6-nitro-trifluormethylacetanilid (Schmelzpunkt 99 - 100°C) und daraus 3-Trifluormethylthio-4-chlor-6-amino-trifluormethylacetanilid 10 (Schmelzpunkt 88 - 90°C) hergestellt.

Beispiel 21b

0,2 mol 3-Brom-5-trifluormethyl-phenylen-diamin wurden mit 150 ml Trifluoressigsäure für 3 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde überschüssige Trifluoressigsäure abdestilliert und der Rückstand zwischen 100 ml Wasser 15 und 300 ml Essigester verteilt. Die organische Phase wurde abgetrennt, nacheinander mit jeweils 100 ml wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester 1:1) gereinigt.

20 Man erhielt 4-Brom-6-trifluormethyl-2-trifluormethyl-1H-benzimidazol vom Schmelzpunkt 149 - 151°C.

Beispiel 22b

0,03 mol 4-Brom-6-trifluormethyl-2-trifluormethyl-1H-benzimidazol und 0,06 mol pulverisiertes Kaliumcarbonat wurden in 70 ml Essigester für 15 Minuten auf Rückflußtemperatur erhitzt, anschließend mit 3,9 g (0,04 mol) Chlormethylmethylthioether in 20 ml Essigester versetzt und unter Rühren für weitere 4 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde die abgekühlte Reaktionsmischung zweimal mit jeweils 40 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat

- 67 -

getrocknet, im Vakuum eingeengt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan) gereinigt.

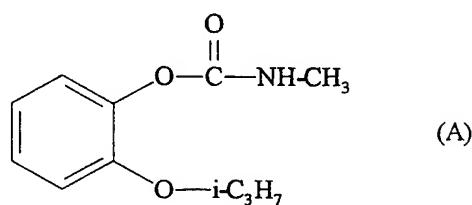
Man erhielt 1-Methylthiomethyl-4-brom-6-trifluormethyl-2-trifluormethyl-benzimidazol vom Schmelzpunkt 56 - 60°C.

- 68 -

Anwendungsbeispiele:

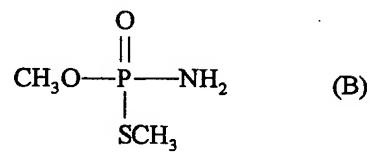
In den folgenden Anwendungsbeispielen wurden die nachstehend aufgeführten Verbindungen als Vergleichssubstanzen eingesetzt:

5



N-Methyl-O-(2-isopropoxyphenyl)-carbamat (vergl. z.B. DE 11 08 202)

10



O,S-Dimethyl-thiolo-phosphorsäureamid (vergl. z.B. DE 12 10 835)

Beispiel A:**Plutella Test:**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in Prozent bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

15 Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 12, 15, 16 und 19.

Tabelle A:**Plutella-Test**

5

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
	(A)	0,1 0,01 0,001
		100 100 10
	(12)	0,1 0,01 0,001
		100 100 100
	(15)	0,1 0,01 0,001
		100 100 100

Tabelle A: (Fortsetzung)

Plutella-Test

5

Beispiel B:**Heliothis virescens-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Sojatriebe (Glycine max) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe (Heliothis virescens) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in Prozent bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

15 Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 1, 7, 10, 11, 12, 13, 15, 17, 18 und 26.

Tabelle B:**Heliothis virescens-Test**

5

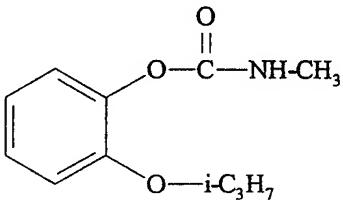
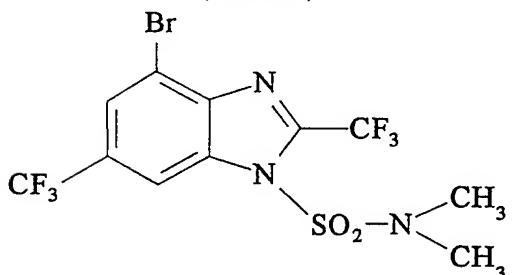
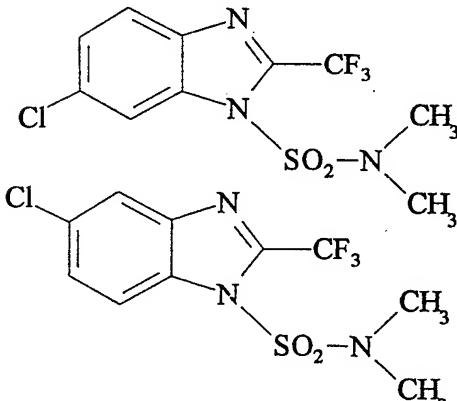
Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
 (bekannt)	(A) 0,1	10
	(1) 0,1	100
	(7) 0,1	100

Tabelle B: (Fortsetzung)

Heliothis virescens-Test

5

Tabelle B: (Fortsetzung)**Heliothis virescens-Test**

5

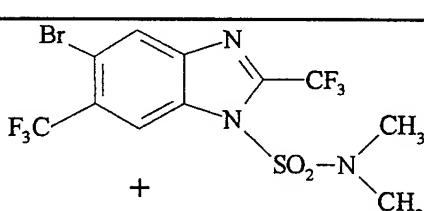
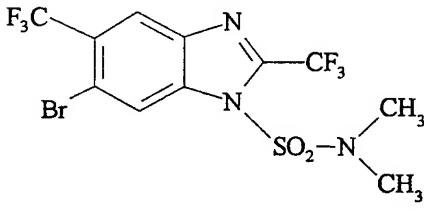
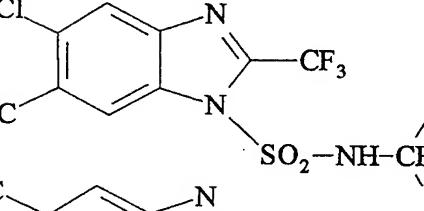
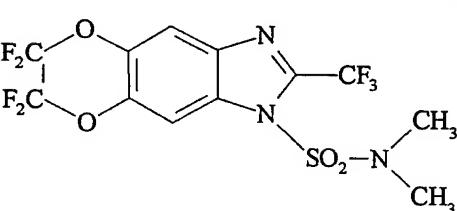
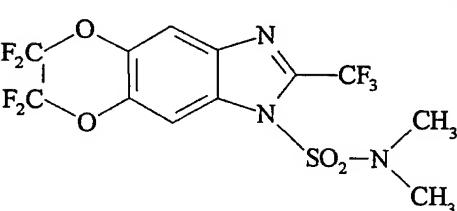
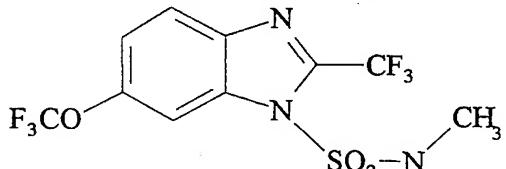
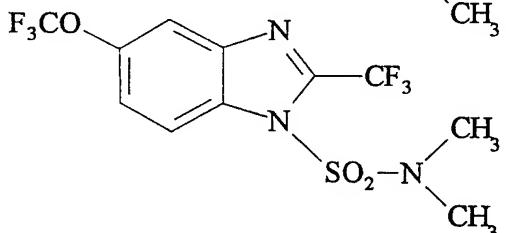
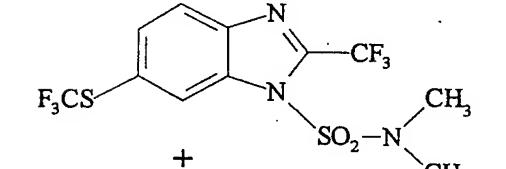
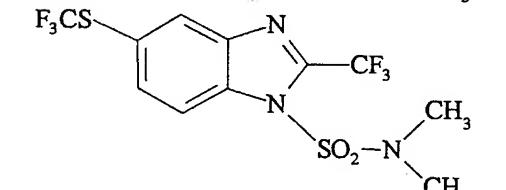
Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
 + 	(12)	0,1
 	(13)	100
	(15)	0,1

Tabelle B: (Fortsetzung)**Heliothis virescens-Test**

5

	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
		(18)	0,1 100
			
			
		(26)	0,1 100
			
			

Beispiel C:**Tetranychus Test (OP-resistant)**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

10 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in Prozent bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

15 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 12 und 14.

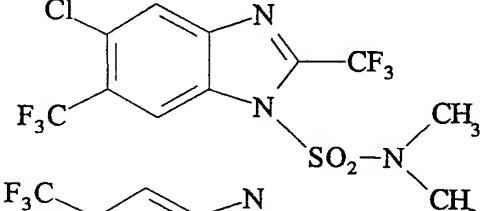
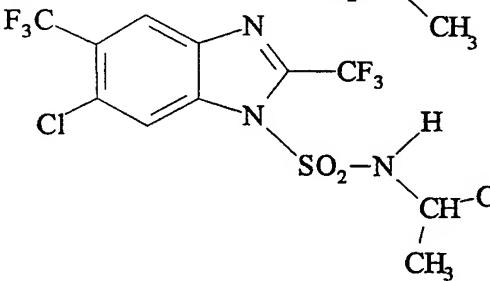
Tabelle C:**Tetranychus Test (OP-resistant)**

5

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in (B)	%	Abtötungsgrad in % nach 7 Ta- gen
<chem>CC(=O)P(=O)(OCC)NCS</chem>		0,01	60
(bekannt)	(12)	0,01	100
<chem>Br-c1cc(F(=O)C)c2c(c1)nc(C(F)(F)F)c(S(=O)(=O)N(C)C)c2</chem>			

Tabelle C: (Fortsetzung)**Tetranychus Test (OP-resistant)**

5

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 7 Ta- gen
	(14)	0,01
		100

Beispiel D:**Psoroptes ovis-Test:**

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether

Emulgator: 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 3 Gewichtsteile Wirkstoff mit 7 Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 1 ml dieser Wirkstoffzubereitung wird in PP-Blisterfolien entsprechender Größe pipettiert. Anschließend werden ca. 25 Milben in die Wirkstoffzubereitung überführt.

Nach 24 Stunden wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung in % bestimmt. 100 % bedeutet, daß alle Milben abgetötet wurden, 0 % bedeutet, daß keine Milben abgetötet wurden.

15 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 12, 15 und 26.

Tabelle D:**Psoroptes ovis-Test**

5

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %	
	(12)	10 1	100 100
	(15)	10	100
	(26)	10	100

Beispiel E:**Periplaneta americana-Test:**

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether

Emulgator: 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 3 Gewichtsteile Wirkstoff mit 7 Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 2 ml dieser Wirkstoffzubereitung wird auf Filterpapierscheiben (Durchmesser: 9,5 cm) pipettiert, die sich in Petrischalen entsprechender Größe befinden. Nach Trocknung der Filterscheiben werden fünf Schaben (Periplaneta americana) in die Petrischalen überführt und abgedeckt.

15 Nach 3 Tagen wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung in % bestimmt. 100 % bedeutet, daß alle Schaben abgetötet wurden, 0 % bedeutet, daß keine Schaben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 6, 10, 14, 15 und 26.

Tabelle E:**Periplaneta americana-Test**

5

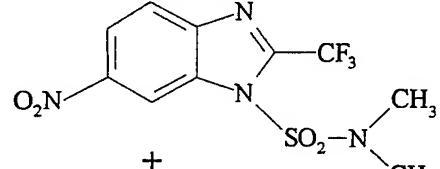
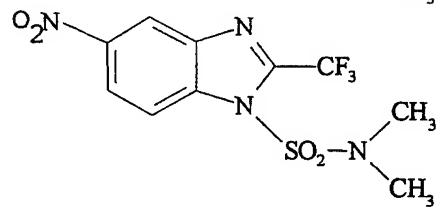
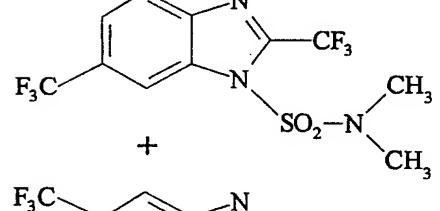
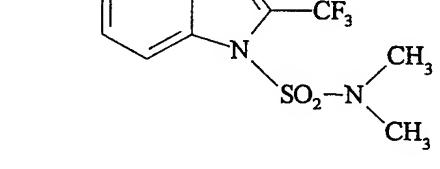
Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %
	(6)	1000 100
		
	(10)	1000 100
		100 >50

Tabelle E: (Fortsetzung)**Periplaneta americana-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %
 + 	(14)	
	(15)	
 + 	(26)	

Beispiel F:**Musca domestica-Test:**

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether

Emulgator: 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 3 Gewichtsteile Wirkstoff mit 7 Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

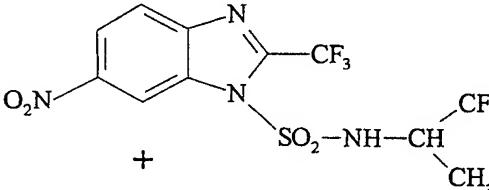
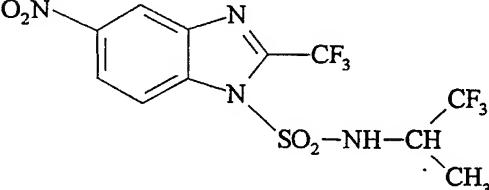
10 2 ml dieser Wirkstoffzubereitung werden auf Filterpapierscheiben (Durchmesser: 9,5 cm) pipettiert, die sich in Petrischalen entsprechender Größe befinden. Nach Trocknung der Filterscheiben werden 25 Testtiere (Musca domestica; Stamm WHO [N]) in die Petrischalen überführt und abgedeckt.

15 Nach 3 Tagen wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung in % bestimmt. 100 % bedeutet, daß alle Fliegen abgetötet wurden, 0 % bedeutet, daß keine Fliegen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 5.

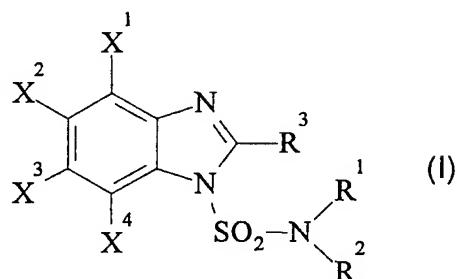
Tabelle F:**Musca domestica-Test**

5

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %
 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CH}_3$	(5)	1000 100
 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CH}_3$		100 >50

Patentansprüche:

1. Substituierte Benzimidazole der allgemeinen Formel (I),



in welcher

5 R¹ für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

10 R² für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

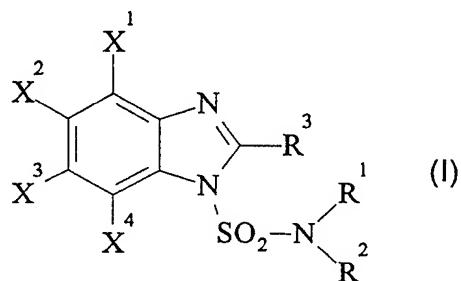
15 R³ für Fluoralkyl steht und

20 X¹, X², X³ und X⁴ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes, ankondensiertes Dioxyalkylen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Cycloalkyloxy-carbonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Amino oder Aminocarbonyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylazo oder Arylthiomethylsulfonyl stehen, wobei jedoch mindestens einer der Substituenten X¹, X², X³ und X⁴ verschieden von Wasserstoff ist

und wobei die Verbindungen 1-(N,N-Dimethylaminosulfonyl)-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol, 1-(N,N-Diethylaminosulfonyl)-2-trifluor-

methyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol und 1-[N,N-Bis-(n-propyl)-amino-sulfonyl]-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol ausgenommen sind.

2. Verfahren zur Herstellung der substituierten Benzimidazole der allgemeinen
5 Formel (I),



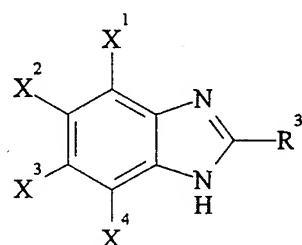
in welcher

R¹ für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
10 R² für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
R³ für Fluoralkyl steht und
15 X¹, X², X³ und X⁴ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes, ankondensiertes Dioxyalkylen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Cycloalkyloxy carbonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Amino oder Aminocarbonyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylazo oder Arylthiomethylsulfonyl stehen, wobei jedoch mindestens einer der Substituenten X¹, X², X³ und X⁴ verschieden von Wasserstoff ist
20

5

und wobei die Verbindungen 1-(N,N-Dimethylaminosulfonyl)-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol, 1-(N,N-Diethylaminosulfonyl)-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol und 1-[N,N-Bis-(n-propyl)-aminosulfonyl]-2-trifluormethyl-4-nitro-6-trifluormethyl-benzimidazol ausgenommen sind,

dadurch gekennzeichnet, daß man 1H-Benzimidazole der Formel (II),

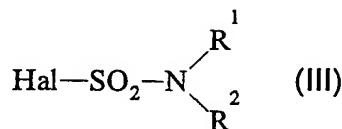


in welcher

R^3, X^1, X^2, X^3 und X^4 die oben angegebene Bedeutung haben,

10

mit Halogensulfonamiden der Formel (III),



in welcher

Hal für Halogen steht und

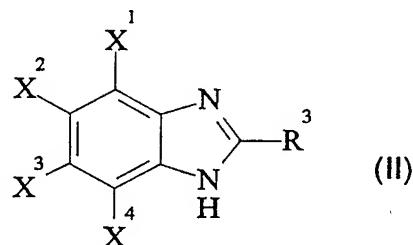
15

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt.

3. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem substituierten Benzimidazol der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
4. Verwendung von substituierten Benzimidazolen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen.
5. 5. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Benzimidazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
6. Verbindungen der Formel (II)



10 in welcher X^1 , X^2 , X^3 , X^4 folgende Bedeutung haben:

X^1	X^2	X^3	X^4
H	CF_3	Br	H
H		$\begin{array}{c} -O-C-O- \\ \swarrow \quad \searrow \\ CF_3 \qquad CH_2-CF_3 \end{array}$	H
H	$-OCF_3$	Cl	H
H	$-OCF_3$	Br	H
H		$-O-CFCI-CFCl-O-$	H
Br	H	CF_3	H

und Z für Fluor-C₁₋₇-alkyl steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/02947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5 C07D 235/10; C07D 491/056; C07D 405/12; A01N 43/52; A01N 43/90
// (C07D491/056,317:00,235:00), (C07D491/056,319:00,235:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 5 C07D; A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE,A,2 137 508 (FISONS LIMITED) 3 February 1972 see the whole document ---	1-5
Y	EP,A,0 087 375 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 31 August 1983 see the whole document ---	1-5
Y	EP,A,0 152 360 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 21 August 1985 see the whole document ---	1-5
Y	EP,A,0 181 826 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 21 May 1986 see the whole document ---	1-5
		-/-

<input type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input type="checkbox"/>	See patent family annex.
"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 January 1994 (31.01.94)	25 February 1994 (25.02.94)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/02947

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 239 508 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 30 September 1987, see the whole document ---	1-5
A	EP,A,0 251 012 (BAYER AG) 7 January 1988, see the whole document ---	1-6
A	EP,A,0 251 013 (BAYER AG) 7 January 1988, cited in the application Formula IV, page 4; examples 12-15, pages 8-13 ---	1-6
Y	EP,A,0 487 286 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 27 May 1992, cited in the application, see the whole document ---	1-5
P,Y	EP,A,0 517 476 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 9 December 1992, see the whole document ---	1-5
P,Y	EP,A,0 545 204 (BAYER AG) 9 June 1993, see the whole document ---	1-5
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 66, no. 7, 17 February 1967, Columbus, Ohio, US; abstract no. 28771p, 'Herbicultural benzimidazoles' page 2743; column 2; see abstract & NL,A,6 501 323 (FISONS PEST CONTROL LTD.) 3 August 1966 ---	6
A	DE,A,2 509 346 (ELI LILLY AND CO.) 18 September 1975, see the whole document ---	6
A	EP,A,0 251 014 (BAYER AG) 7 January 1988, see the whole document ---	6
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 1, 1 January 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 7485b, '2-Polyfluoroalkyl(halo)benzimidazoles as insecticides and acaricides', page 736; column 1; see abstract & JP,A,1 135 773 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 29 May 1989 ---	6
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 15, 13 April 1992, Columbus, Ohio, US; abstract no. 146057j, OSTROWSKI J ET AL. 'Qualitative structure-activity relationship studies on phytocidal action of benzimi- dazole derivatives' page 316; column 1; see abstract & MEDED.FAC. LANDBOUWWET., RIJKSUNIV. GENT 1991; vol. 56 (3A); pages 655-663 -----	6

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9302947
SA 80910

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

31/01/94

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-2137508	03-02-72	GB-A-	1356244	12-06-74
		AU-A-	3167371	01-02-73
		BE-A-	770442	24-01-72
		CH-A-	564302	31-07-75
		CH-A-	553186	30-08-74
		FR-A, B	2100960	24-03-72
		NL-A-	7110461	01-02-72
		US-A-	3823154	09-07-74
		US-A-	3940416	24-02-76
		CH-A-	544096	28-12-73
		GB-A-	1356245	12-06-74
<hr/>				
EP-A-0087375	31-08-83	FR-A-	2521141	12-08-83
		AU-B-	568291	24-12-87
		AU-A-	1117483	18-08-83
		CA-A-	1229850	01-12-87
		GB-A, B	2114567	24-08-83
		JP-A-	58148864	05-09-83
		OA-A-	7319	31-08-84
		SU-A-	1346043	15-10-87
		US-A-	4536502	20-08-85
<hr/>				
EP-A-0152360	21-08-85	FR-A-	2559150	09-08-85
		AU-A-	3840785	15-08-85
		JP-A-	60181053	14-09-85
		OA-A-	7945	31-01-87
		US-A-	4622323	11-11-86
<hr/>				
EP-A-0181826	21-05-86	FR-A-	2572401	02-05-86
		AU-A-	4901285	01-05-86
		JP-A-	61103873	22-05-86
<hr/>				
EP-A-0239508	30-09-87	FR-A-	2594437	21-08-87
		AU-A-	6886087	20-08-87
		JP-A-	62205063	09-09-87
		OA-A-	8482	29-07-88
<hr/>				
EP-A-0251012	07-01-88	DE-A-	3621265	07-01-88
		JP-A-	63005081	11-01-88
<hr/>				

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9302947
SA 80910

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

31/01/94

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0251013	07-01-88	DE-A-	3621215	07-01-88
		DE-A-	3772274	26-09-91
		JP-A-	63005061	11-01-88
EP-A-0487286	27-05-92	AU-B-	638614	01-07-93
		AU-A-	8773491	21-05-92
		JP-A-	5032636	09-02-93
		US-A-	5234938	10-08-93
EP-A-0517476	09-12-92	AU-A-	1634892	10-12-92
EP-A-0545204	09-06-93	DE-A-	4139950	09-06-93
DE-A-2509346	18-09-75	AT-B-	344436	25-07-78
		AU-A-	7850375	26-08-76
		BE-A-	826516	11-09-75
		CA-A-	1057197	26-06-79
		CH-A-	628207	26-02-82
		FR-A, B	2263771	10-10-75
		JP-A-	50126832	06-10-75
		JP-B-	60018643	11-05-85
		NL-A-	7502846	15-09-75
		SE-A-	7502661	12-09-75
		GB-A-	1505846	30-03-78
		US-A-	3980784	14-09-76
EP-A-0251014	07-01-88	DE-A-	3621301	07-01-88
		DE-A-	3779187	25-06-92
		JP-A-	63005080	11-01-88
		US-A-	4767444	30-08-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02947

I. KLASSEKIFICATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.K1. 5 C07D235/10; C07D491/056; C07D405/12; A01N43/52
A01N43/90; // (C07D491/056, 317:00, 235:00), ./.

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.K1. 5	C07D ; A01N

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹

Art ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	DE,A,2 137 508 (FISONS LIMITED) 3. Februar 1972 siehe das ganze Dokument ---	1-5
Y	EP,A,0 087 375 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 31. August 1983 siehe das ganze Dokument ---	1-5
Y	EP,A,0 152 360 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 21. August 1985 siehe das ganze Dokument ---	1-5
Y	EP,A,0 181 826 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 21. Mai 1986 siehe das ganze Dokument ---	1-5
		-/-

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
31.JANUAR 1994	25.02.94
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten HARTRAMPF G.W.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 93/02947

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl ⁵ (C07D491/056, 319:00, 235:00)		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵		
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art [*]	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfiederischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfiederischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevoilmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt		

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		Betr. Anspruch Nr.
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	
Y	EP,A,0 239 508 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 30. September 1987 siehe das ganze Dokument ---	1-5
A	EP,A,0 251 012 (BAYER AG) 7. Januar 1988 siehe das ganze Dokument ---	1-6
A	EP,A,0 251 013 (BAYER AG) 7. Januar 1988 in der Anmeldung erwähnt Formel IV, Seite 4; Beispiele 12 - 15, Seiten 8 - 13 ---	1-6
Y	EP,A,0 487 286 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 27. Mai 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-5
P,Y	EP,A,0 517 476 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 9. Dezember 1992 siehe das ganze Dokument ---	1-5
P,Y	EP,A,0 545 204 (BAYER AG) 9. Juni 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-5
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 66, no. 7, 13. Februar 1967, Columbus, Ohio, US; abstract no. 28771p, 'Herbicultural benzimidazoles' Seite 2743 ; Spalte 2 ; siehe Zusammenfassung & NL,A,6 501 323 (FISONS PEST CONTROL LTD.) 3. August 1966 ---	6
A	DE,A,2 509 346 (ELI LILLY AND CO.) 18. September 1975 siehe das ganze Dokument ---	6
A	EP,A,0 251 014 (BAYER AG) 7. Januar 1988 siehe das ganze Dokument ---	6
		-/-

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		Betr. Anspruch Nr.
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 1, 1. Januar 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 7485b, '2-Polyfluoroalkyl(halo)benzimidazoles as insecticides and acaricides' Seite 736 ; Spalte 1 ; siehe Zusammenfassung & JP,A,1 135 773 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 29. Mai 1989</p> <p>---</p>	6
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 15, 13. April 1992, Columbus, Ohio, US; abstract no. 146057j, OSTROWSKI J ET AL. 'Qualitative structure-activity relationship studies on phytocidal action of benzimidazole derivatives' Seite 316 ; Spalte 1 ; siehe Zusammenfassung & MEDED. FAC. LANDBOUWWET., RIJKSUNIV. GENT 1991; VOL.56 (3A); PP.655-663</p> <p>-----</p>	6

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9302947
SA 80910

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

31/01/94

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-A-2137508	03-02-72	GB-A-	1356244	12-06-74
		AU-A-	3167371	01-02-73
		BE-A-	770442	24-01-72
		CH-A-	564302	31-07-75
		CH-A-	553186	30-08-74
		FR-A, B	2100960	24-03-72
		NL-A-	7110461	01-02-72
		US-A-	3823154	09-07-74
		US-A-	3940416	24-02-76
		CH-A-	544096	28-12-73
		GB-A-	1356245	12-06-74
EP-A-0087375	31-08-83	FR-A-	2521141	12-08-83
		AU-B-	568291	24-12-87
		AU-A-	1117483	18-08-83
		CA-A-	1229850	01-12-87
		GB-A, B	2114567	24-08-83
		JP-A-	58148864	05-09-83
		OA-A-	7319	31-08-84
		SU-A-	1346043	15-10-87
		US-A-	4536502	20-08-85
EP-A-0152360	21-08-85	FR-A-	2559150	09-08-85
		AU-A-	3840785	15-08-85
		JP-A-	60181053	14-09-85
		OA-A-	7945	31-01-87
		US-A-	4622323	11-11-86
EP-A-0181826	21-05-86	FR-A-	2572401	02-05-86
		AU-A-	4901285	01-05-86
		JP-A-	61103873	22-05-86
EP-A-0239508	30-09-87	FR-A-	2594437	21-08-87
		AU-A-	6886087	20-08-87
		JP-A-	62205063	09-09-87
		OA-A-	8482	29-07-88
EP-A-0251012	07-01-88	DE-A-	3621265	07-01-88
		JP-A-	63005081	11-01-88

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9302947
SA 80910

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

31/01/94

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0251013	07-01-88	DE-A-	3621215	07-01-88
		DE-A-	3772274	26-09-91
		JP-A-	63005061	11-01-88
EP-A-0487286	27-05-92	AU-B-	638614	01-07-93
		AU-A-	8773491	21-05-92
		JP-A-	5032636	09-02-93
		US-A-	5234938	10-08-93
EP-A-0517476	09-12-92	AU-A-	1634892	10-12-92
EP-A-0545204	09-06-93	DE-A-	4139950	09-06-93
DE-A-2509346	18-09-75	AT-B-	344436	25-07-78
		AU-A-	7850375	26-08-76
		BE-A-	826516	11-09-75
		CA-A-	1057197	26-06-79
		CH-A-	628207	26-02-82
		FR-A, B	2263771	10-10-75
		JP-A-	50126832	06-10-75
		JP-B-	60018643	11-05-85
		NL-A-	7502846	15-09-75
		SE-A-	7502661	12-09-75
		GB-A-	1505846	30-03-78
		US-A-	3980784	14-09-76
EP-A-0251014	07-01-88	DE-A-	3621301	07-01-88
		DE-A-	3779187	25-06-92
		JP-A-	63005080	11-01-88
		US-A-	4767444	30-08-88